

Kohlenstofffaser-Epoxydharz-Verbunde mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit

- Struktur und Eigenschaften -

Der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
vorgelegte Dissertation

von

M. Sc. Simon Bard

aus

Boppard

Erstgutachter: Professor Dr.-Ing. Volker Altstädt
Zweitgutachter: Professor Dr. rer. nat. Markus Retsch

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 2021

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2021

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. Volker Altstädt für die Betreuung dieser Arbeit, für die Kritik und zahlreichen Anregungen, die letztlich zum Gelingen beigetragen haben. Weiterhin danke ich Herrn Professor Dr. Markus Retsch für seine hilfreichen Anmerkungen und für die Übernahme des Korreferats.

Grundlage für diese Arbeit war das Forschungsprojekt TELOS zur Erforschung elektrischer Antriebe in der Luftfahrt. Den Projektpartnern Airbus und Siemens sowie dem Karlsruher Institut für Technologie und dem Lehrstuhl für Carbon Composites der TU München möchte ich an dieser Stelle herzlich für die offene und konstruktive Zusammenarbeit danken.

Ich bedanke mich bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen, die zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben. Den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls, insbesondere Annika Pfaffenberger, Anne Lang, Ute Kuhn, Markus Schirmer, Andreas Mainz und Alexander Brückner, danke ich für die Unterstützung bei den praktischen Arbeiten. Mein ganz besonderer Dank gilt Christian Bauer für seine Geduld und sein Fachwissen im Umgang mit der Prepreganlage und dem Autoklav. Bedanken möchte ich mich außerdem bei den Studenten und Hilfwissenschaftlern, bei Tobias Frank, Selina Matejka, Fabian Hübner, Christian Brütting, Marius Radtke, Simon Kastl, Kimata Kimmata und Florian Schönl. Für die μ CT-Messungen bedanke ich mich herzlich bei den Mitarbeitern der Universität Erlangen-Nürnberg, speziell bei Silvan Englisch, Janis Wirth und Simon Carl vom Institute of Micro- and Nanostructure Research. Mein Dank geht außerdem an Gabi Jena vom Lehrstuhl für Technische Mechanik und Strömungsmechanik für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und an Stefan Höhle vom Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse für die Einweisung in die Laser-Flash-Analyse.

Für die kritische Durchsicht der Arbeit und viele hilfreiche Anmerkungen bin ich Martin Demleitner und Martin Kothmann sehr dankbar.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihren immerwährenden Optimismus und ihr offenes Ohr, meinen Geschwistern und Cousins für das Wecken der Leidenschaft für Naturwissenschaft und Technik und meinen Freunden für die gemeinsamen Unternehmungen. Sehr herzlich danke ich außerdem meiner Freundin Anja für die aufmunternden Worte und ihr Verständnis für lange Tage und Nächte am Schreibtisch.

Kurzfassung

Die geringe Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffmatrix limitiert die Wärmeleitung in polymeren Faserverbundwerkstoffen. Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Matrix kann dazu beitragen, die Wärme in einem Bauteil besser zu verteilen, thermische Spannungen zu reduzieren und damit die Lebensdauer zu erhöhen.

Obwohl die Wärmeleitfähigkeit von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK) eine wichtige Komponente zur Auslegung von Bauteilen ist, sind in der Literatur bisher einige wesentliche Forschungsfragen offengeblieben. Erstens ist bisher ungeklärt, welchen Einfluss die Herstellungstemperatur und damit Morphologie der Fasern auf die transversale Wärmeleitfähigkeit hat. Zweitens wurden in den letzten Jahren erste Ansätze zur Modifikation der Kunststoffmatrix mit leitfähigen Füllstoffen aufgezeigt, jedoch nicht systematisch untersucht. Drittens wurden bereits vor einigen Jahrzehnten Faserverbundwerkstoffe mit metallbeschichteten Fasern untersucht; es wurden aber nur Faservolumenanteile von maximal 30 Vol.-% erreicht. Und viertens wurden die mechanischen Eigenschaften dieser Materialien in der Literatur bisher nur oberflächlich betrachtet, sind jedoch für die konstruktive Auslegung und damit für den Transfer in die industriellen Anwendungen von Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die wesentlichen Einflussparameter auf die Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen, welche aus Kohlenstofffasern und Epoxidharzen bestehen, zu analysieren.

Zunächst wird der Einfluss der Herstellungstemperatur der Fasern auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht. Es ist bereits bekannt, dass die Herstellungstemperatur zu einem Wachstum der graphitischen Lamellen führt. Auch ist bekannt, dass die Herstellungstemperatur Zugmodul und Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung beeinflusst. In dieser Arbeit kann jedoch erstmalig gezeigt werden, dass die erhöhte Herstellungstemperatur auch zu einem Anstieg der transversalen Wärmeleitfähigkeit führt.

Anschließend werden Faserverbundwerkstoffe mit einer graphitmodifizierten Epoxidharzmatrix untersucht. Hierbei kann eine deutliche Steigerung der Wärmeleitfähigkeit der Verbunde transversal zur Faser um 55 % als auch in Faserrichtung um 67 % erzielt werden. Ferner wird gezeigt, dass mit dem Einsatz von metallbeschichteten Fasern die transversale Wärmeleitfähigkeit des Faserverbunds auf das 5-fache und in Faserrichtung auf das 6,6-fache gesteigert werden kann.

Bisher wurden in der Literatur die mechanischen Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit meist vernachlässigt. Dabei sind diese für die Entwicklung praktischer Anwendungen unerlässlich. Der Zusatz von Graphit zur Matrix führt zu einer Abnahme der Verbundfestigkeit, das Biegemodul hingegen steigt. Die bruchmechanischen Untersuchungen zeigen, dass der Einsatz der graphitmodifizierten Matrix mit einem Anstieg der Bruchzähigkeit in Mode I, jedoch einen Abfall in Mode II, einhergeht. Der Einsatz der Metallbeschichtung führt zu einem signifikanten Abfall der Biegefestigkeit und des Biegemoduls.

Short Summary

Due to the low thermal conductivity of the polymer matrix, fiber reinforced polymers exhibit a low thermal conductivity compared to metals. By increasing the thermal conductivity and thereby decreasing thermal stresses in the part, an enhancement of its lifetime can be expected.

Although the thermal conductivity of a component is crucial for the design, many details of the thermal conductivity of fiber reinforced polymers are not yet analysed and explained. The influence of the production temperature, which influences p. ex. the tensile modulus, on the transverse thermal conductivity remains unknown. In recent years, some researchers tried to increase the thermal conductivity by the modification of the matrix with filler. Yet their mechanical properties were not analysed. Also, metal-coated fibres are known for many years, but only rather low amounts of up to 30 vol.% of fiber were used, which is expected to lead to weak mechanical performance.

The aim of the research is therefore to analyse the most important parameters which influence the thermal conductivity of fiber reinforced parts transverse and in fiber direction and to establish their structure-property-relationships.

At first, the influence of the production temperature of the carbon fiber was evaluated. It is well known that with higher production temperature, the graphitic lamella in the fiber grow, which results in higher tensile modulus. In this work it could be shown for the first time that also the transverse thermal conductivity is dependent on the production temperature.

Furthermore, fiber reinforced polymers with graphite-modified matrix were produced. It was shown that the transverse thermal conductivity of the composite can be increased up to 55 % and the conductivity in fiber-direction up to 67 % compared to the composite with unmodified matrix and a comparable fiber volume content of 58 vol.%. Also, the use of the metal-coated fibres leads to a significant increase in the thermal conductivity up to 5-times in transverse and 6.6-times in fiber direction.

So far, the mechanical properties of the composites with increased thermal conductivity remained unexplored by most researchers, although they are crucial for the transfer to industry. The use of the graphite in the polymer matrix lead to a reduction of the flexural strength, but to an increase in the flexural modulus. The fracture toughness in Mode I was increased with lower amount of filler, the Mode II toughness significantly decreased. The composites with metal-coated fibres exhibited slightly lower flexural strength, but higher flexural modulus than those with uncoated carbon fibers.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzfassung	II
Short Summary	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Wiederkehrende Abkürzungen	1
1 Einführung und Motivation	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Grundlagen der Wärmeleitung	3
2.2 Determinanten der Wärmeleitfähigkeit	4
2.3 Wärmeleitung in homogenen Werkstoffen	7
2.3.1 Wärmeleitung in Polymeren durch Phononenbewegung	7
2.3.2 Wärmeleitung in elektrischen Leitern durch Elektronenbewegung	10
2.3.3 Wärmeleitung in Graphit	11
2.3.4 Wärmeleitfähigkeit von Kohlenstofffasern	13
2.4 Wärmeleitung in mehrphasigen Systemen	19
2.4.1 Wärmeleitfähigkeit in gefüllten Epoxidharzen	19
2.4.2 Wärmeleitfähigkeit kohlenstofffaserverstärkter Epoxidharze	23
2.4.3 Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen mit metallbeschichteten Kohlenstofffasern	27
2.5 Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit	31
2.6 Finite-Elemente-Analyse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen	36
2.7 Zusammenfassung und Evaluation	37
3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	40
4 Materialien	42
4.1 Epoxidharze und Härter	42
4.2 Füllstoffe	44
4.3 Fasern	44
5 Experimentelle Methoden	46
5.1 Dispergierung der Füllstoffe im Harzsystem	46
5.2 Herstellung der Prepregs	46
5.3 Konsolidierung der Prepregs	49

5.4	Probenpräparation	51
5.5	Laser-Flash-Analyse	51
5.6	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung	52
5.7	Bestimmung des Faservolumengehalts	52
5.7.1	Bestimmung über thermogravimetrische Analyse	52
5.7.2	Bestimmung mittels optischer Methoden	53
5.8	Bestimmung der Dichte	53
5.9	Optische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	53
5.10	Ermittlung der Bruchzähigkeit	54
5.11	Ermittlung der Biegeeigenschaften	54
5.12	Simulation mit Abaqus	54
6	Ergebnisse und Diskussion	56
6.1	Einfluss der Netzwerkichte auf die Wärmeleitfähigkeit von Epoxidharzen	56
6.2	Einfluss des Graphits auf Epoxidharz / Graphit Komposite	58
6.2.1	Analyse der Partikelgrößenverteilung	58
6.2.2	Einfluss des Graphits auf die Wärmeleitfähigkeit	59
6.3	Einfluss der Kohlenstofffasern auf die Wärmeleitfähigkeit des Faserverbundwerkstoffs	61
6.3.1	Einfluss verschiedener Fasertypen auf die Wärmeleitfähigkeit	62
6.3.2	Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe mit Fasertyp HTS40	65
6.3.3	Vergleich mit Ergebnissen aus Finite-Elemente-Analyse und mikromechanischen Berechnungsmethoden	72
6.3.4	Zusammenfassung und Evaluation	76
6.4	Einfluss graphitgefüllter Matrizen auf die Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe	77
6.4.1	Wärmeleitfähigkeit transversal und in Faserrichtung	77
6.4.2	Vergleich mit Ergebnissen der Finite-Elemente-Analyse	85
6.4.3	Zusammenfassung und Evaluation	86
6.5	Einfluss der Metallbeschichtung der Kohlenstofffasern auf die Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe	87
6.5.1	Wärmeleitfähigkeit transversal und in Faserrichtung	87
6.5.2	Vergleich mit Ergebnissen der Finite-Elemente-Analyse	90
6.5.3	Zusammenfassung und Evaluation	92
6.6	Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe aus kupferbeschichteten Kohlenstofffasern mit graphitmodifizierter Epoxidharzmatrix	93

6.6.1	Einfluss von kupferbeschichteten Fasern und Graphit auf die transversale Wärmeleitfähigkeit.....	93
6.6.2	Vergleich mit Ergebnissen der Finite-Elemente-Analyse	95
6.6.3	Zusammenfassung und Evaluation	96
6.7	Einfluss der Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit.....	96
6.8	Mechanische Eigenschaften.....	98
6.8.1	Biegeeigenschaften.....	98
6.8.2	Risszähigkeit.....	104
6.8.3	Zusammenfassung und Evaluation	107
7	Zusammenfassung	109
8	Ausblick.....	112
9	Anhang	113
10	Literaturverzeichnis	114
	Lebenslauf	132
	Publikationen.....	133

Wiederkehrende Abkürzungen

CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CT	Compact Tension
E	Elastizitätsmodul (E-Modul)
EEW	Epoxid-Äquivalent-Gewicht
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Differential-Scanning Kalorimetrie
FEM	Finite-Elemente-Analyse
FVK	Faserverstärkter Kunststoff
G_{IC}	Kritische interlaminare Energiefreisetzungsrate Mode I
K_{Ic}	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor Mode I
LFA	Laser-Flash-Analyse
M_H	Molekulargewicht Härter
PAN	Polyacrylnitril
REM	Rasterelektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGMDA	Tetraglycidyl Methylenedianilin
Vol.-%	Volumenprozent

1 Einführung und Motivation

Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) werden unter anderem aufgrund ihrer hohen gewichtsspezifischen Festigkeit in der Luft- und Raumfahrt, im Automobilbau, der Elektrotechnik oder der Sportindustrie eingesetzt. Als Nachteil dieser Werkstoffklasse erweist sich häufig deren niedrige Wärmeleitfähigkeit. Dies führt während der Produktion und Nutzung zu thermischen Spannungen, die die Lebensdauer der Bauteile begrenzen [1].

Epoxidharze sind dabei das am weitesten verbreitete Matrixmaterial für Faserverbundwerkstoffe [2]. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, der Funktionalität sowie des Molekulargewichts. Funktionalität und Molekulargewicht bestimmen wiederum die Netzwerkdicke und die thermische Beständigkeit. Es lassen sich verschiedene Ansätze finden, die Netzwerkdicke zu variieren und deren Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen; es wurde jedoch nur ein sehr geringer Einfluss festgestellt [3]. Die Wärmeleitfähigkeit der Matrix lässt sich mit keramischen, metallischen oder kohlenstoffhaltigen Füllstoffen erhöhen. Es lassen sich hingegen nur wenige Arbeiten finden, in denen das Wechselspiel von Fasern und modifizierter Matrix untersucht wurde [4, 5].

Kohlenstofffasern werden in der Regel nach deren Zugmodul unterschieden, welches sich durch unterschiedliche Temperaturstufen bei der Herstellung einstellt. Hohe Herstellungstemperaturen führen zu einer Ausrichtung und einem Wachstum der graphitischen Lamellen in den Fasern und erhöhen das Zugmodul. Mit der Steigerung des Zugmoduls geht auch eine Wärmeleitfähigkeitserhöhung in Faserrichtung einher [6]. Bisher wurde die Wärmeleitfähigkeit transversal, also quer zur Faser, nicht untersucht.

Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit ist die Metallbeschichtung der Kohlenstofffaser. Dazu ist in der Literatur die Beschichtung mit Nickel oder Kupfer bekannt. Der dabei erreichte Faservolumengehalt war jedoch stets geringer als 30 Vol.-% [7]. Für strukturelle Anwendungen sind jedoch Faservolumengehalte von 50 - 60 Vol.-% wünschenswert, um hohe gewichtsbezogene Festigkeiten zu erreichen. Auch die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Faserverbundwerkstoffe, deren Wärmeleitfähigkeiten mit den dargestellten Ansätzen erhöht wurden, sind bisher nicht oder nur oberflächlich analysiert worden.

Die offenen Forschungsfragen sollen in dieser Arbeit durch eine systematische und umfassende Analyse der Wärmeleitfähigkeit von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzen geklärt werden. Zunächst soll der Einfluss der Netzwerkdicke auf die Wärmeleitfähigkeit der Epoxidharzmatrix an einem Modellsystem untersucht werden, indem das Molekulargewicht zwischen den Vernetzungspunkten variiert wird. Anschließend wird der Einfluss des Fasertyps auf die Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung und transversal zur Faser untersucht, indem vier verschiedene Kohlenstofffasern mit einem Zugmodul zwischen 238 und 375 GPa verglichen werden. Dann werden Faserverbundwerkstoffe mit nickel- und kupferbeschichteten Kohlenstofffasern mit unterschiedlichen Faservolumengehalten von bis zu 55 Vol.-% untersucht. Der Einfluss von graphitmodifizierten Epoxidharzen auf die Wärmeleitfähigkeit transversal und in Faserrichtung soll näher betrachtet werden. Im letzten Schritt werden Faserverbundwerkstoffe aus graphitmodifizierter Matrix und mit kupferbeschichteten Kohlenstofffasern hergestellt und deren Wärmeleitfähigkeit analysiert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die wesentlichen Einflussparameter auf die Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen, welche aus Kohlenstofffasern und Epoxidharzen bestehen, zu analysieren und deren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen. Mit Hilfe geeigneter Modifikationen der Matrix oder der Fasern soll dann eine Verdopplung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem unmodifizierten Verbundwerkstoff erreicht werden.

2 Stand der Technik

Im Stand der Technik sollen zunächst die grundlegenden Mechanismen und Einflussfaktoren der Wärmeübertragung der verwendeten Materialien erläutert werden. Anschließend werden die wechselseitigen Einflüsse in mehrphasigen Systemen aus mehreren Werkstoffen erarbeitet. Das Kapitel evaluiert außerdem verschiedene Messmethoden der Wärmeleitfähigkeit. Zum Schluss erfolgt ein kurzer Abriss der Anwendungen der Finite-Elemente-Methode zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Faserverbundwerkstoffen.

2.1 Grundlagen der Wärmeübertragung

Findet aufgrund des Temperaturunterschiedes eines Systems und seiner Umgebung ein Energietransport statt, so wird von Wärmeübertragung gesprochen. Dieser Wärmefluss ist im zweiten Hauptsatz der Thermodynamik definiert, der besagt, dass dieser immer von der warmen zur kalten Seite des Systems verläuft. Es wird zwischen **Konvektion, Strahlung und Konduktion** unterschieden. [8, 9]

Konvektion bezeichnet die Wärmeübertragung durch den Transport von Teilchen, die thermische Energie mitführen. Erst die Strömung eines Fluids ermöglicht die Konvektion, weshalb diese lediglich in Gasen und Flüssigkeiten stattfindet. Bei den Faserverbundwerkstoffen in der vorliegenden Arbeit handelt es sich um Festkörper, weshalb die Konvektion als Wärmeübertragung ausscheidet [10].

Bei der **Wärmestrahlung** handelt es sich nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz um einen Energietransport durch elektromagnetische Wellen. Beispiele dafür sind das Erwärmen der Erde durch die Sonne sowie Infrarotheizungen und -strahler.

Bei der **Wärmeleitung** oder Konduktion wird kinetische Energie zwischen benachbarten Atomen oder Molekülen ohne Materialtransport übertragen. Bei der Wärmeleitung kann wiederum zwischen vier Mechanismen unterschieden werden [11]:

- **Gitterschwingungen:** In dielektrischen Festkörpern (Isolatoren) geschieht die Wärmeleitung nur durch Gitterschwingungen, den Phononen. Die Übertragung erfolgt dabei von Atom zu Atom.
- **Elektronentransport:** In Metallen und anderen elektrisch leitfähigen Materialien überwiegt die Wärmeleitung durch die Elektronen. Die Wärmeleitfähigkeit verhält sich daher proportional zur elektrischen Leitfähigkeit.
- Wärmeleitung in Gasen: Auch wenn die Konvektion den primären Übertragungsmechanismus in Gasen darstellt, so tritt auch hier Wärmeleitung auf. Dabei handelt es sich um Stöße zwischen Teilchen.
- In Suprafluiden erfolgt Wärmeleitung durch Temperaturpulse mit Wellencharakter. Der Name rührt daher, dass die beteiligten Phononen, deren Bewegung sich ohnehin wellenförmig fortpflanzt, beim Temperaturpuls zusätzlich in Dichtewellen auftreten [12].

Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien um Festkörper handelt, wird im Folgenden lediglich auf die Wärmeleitung durch Gitterschwingungen und durch Elektronentransport näher eingegangen.

2.2 Determinanten der Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ kann physikalisch als Produkt aus Temperaturleitfähigkeit a , Dichte ρ und spezifischer Wärmekapazität c definiert werden:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c \quad (1)$$

Die Temperaturleitfähigkeit ist eine Stoffeigenschaft und definiert die zeitliche Veränderung der räumlichen Verteilung der Temperatur [13]. Sie gibt demnach an, mit welcher zeitlichen Verzögerung ein Material auf eine Temperaturänderung reagiert. Wird ein Probekörper beispielsweise an einer bestimmten Stelle erwärmt, so kann mit Hilfe der Temperaturleitfähigkeit die Temperatur an jeder Stelle des Probekörpers berechnet werden. Der Unterschied zwi-

schen Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit lässt sich am Beispiel einer Gebäudedämmung veranschaulichen: Steigt die Außentemperatur aufgrund von Sonneneinstrahlung an, so wird sich der Temperaturanstieg bei Materialien mit hoher Temperaturleitfähigkeit schneller im Inneren des Gebäudes bemerkbar machen als bei Materialien mit niedriger Temperaturleitfähigkeit, auch wenn die Wärmeleitfähigkeit beider Materialien vergleichbar ist. Die Temperaturleitfähigkeit ist demnach besonders bei der Betrachtung von instationären Zuständen mit wechselnden Temperaturen maßgeblich. Bei stationären Zuständen ist jedoch die Wärmeleitfähigkeit entscheidend: Zur Auslegung der Heizungsanlage eines Gebäudes beispielsweise wird die Wärmeleitfähigkeit der Dämmung zur Berechnung herangezogen, da man hierbei vom stationären Zustand mit annähernd gleichbleibenden Außentemperaturen ausgeht.

Die spezifische Wärmekapazität gibt an, wie viel thermische Energie in einem Material gespeichert werden kann. Per Definition gibt die Wärmekapazität die Wärmemenge an, die zum Erwärmen von 1 g eines Stoffes um 1 K benötigt wird [13]. Da die spezifische Wärmekapazität auf die Masse bezogen wird, hängt diese eng mit der Dichte zusammen.

Die Temperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf die Temperaturleitfähigkeit, Dichte und Wärmekapazität. Damit muss Gleichung (1) näher spezifiziert werden mit

$$\lambda(T) = a(T) \cdot \rho(T) \cdot c(T) \quad (2)$$

Drei Mechanismen beeinflussen wesentlich die Wärmeleitfähigkeit von amorphen Kunststoffen in Abhängigkeit der Temperatur [14 bis 16]:

1. Zunächst führt der Temperaturanstieg zu einer zunehmenden Beweglichkeit des Gefüges. Die erhöhte Beweglichkeit resultiert in einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit.
2. Mikrorisse, Fremdatome und Korngrenzen begrenzen die freie Weglänge und reduzieren damit die Wärmeleitfähigkeit. Dies ist jedoch weitgehend unabhängig von der Temperatur.

3. Steigt das Volumen durch die Wärmeausdehnung an, so können elastische Wellen schlechter übertragen werden. Die Fortpflanzungswahrscheinlichkeit der Phononen sinkt durch größeren Abstand der Moleküle.

Der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität, der Dichte und der Temperaturleitfähigkeit für amorphe Kunststoffe ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die Wärmekapazität steigt zunächst aufgrund der höheren Beweglichkeit des Gefüges an. Bei der Glasübergangstemperatur kommt es zu einem sprunghaften Anstieg, den Schwarzl mit der Leerstellentheorie erklärt [16]. Die Dichte nimmt aufgrund der Temperatúrausdehnung ab. Außerdem sinkt die Temperaturleitfähigkeit. Diese hängt mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit elastischer Wellen zusammen, die bei erhöhter Temperatur durch den vergrößerten Molekülabstand sinkt [15].

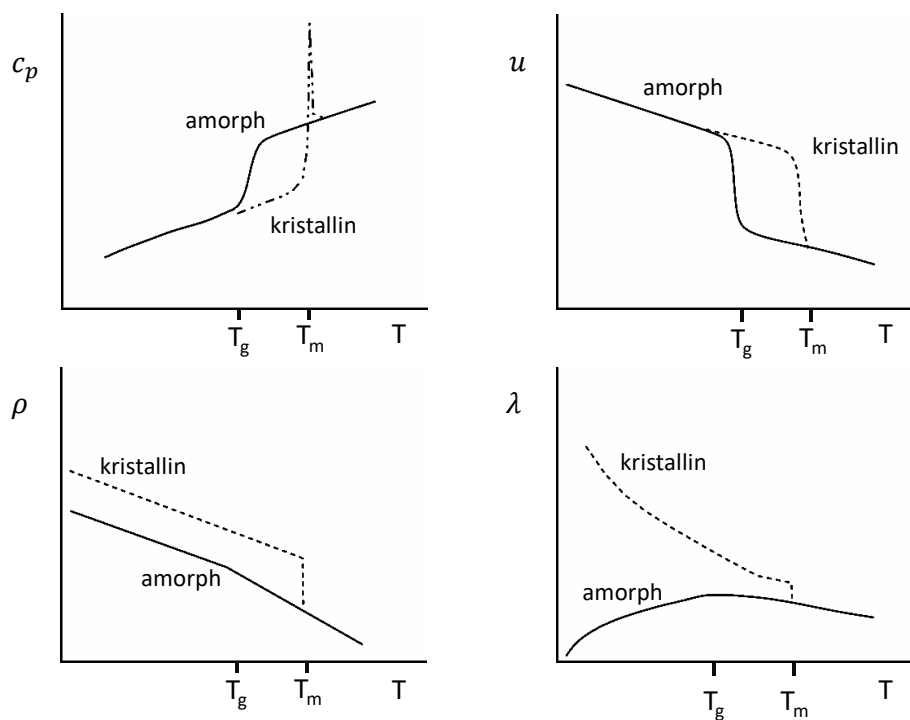


Abbildung 1: Einfluss der Temperatur auf Wärmekapazität, Dichte, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit [17].

2.3 Wärmeleitung in homogenen Werkstoffen

2.3.1 Wärmeleitung in Polymeren durch Phononenbewegung

Die Wärmeleitung in Polymeren erfolgt durch Gitterschwingungen. Abbildung 2 illustriert die Wärmeleitung in Festkörpern mit geordneten Gitterstrukturen: Die thermische Energie wird zunächst auf die Atome an der Oberfläche des Körpers übertragen und versetzt diese in Schwingungen. Der Wärmestrom wird dann zu den benachbarten Atomen übertragen, die ebenfalls in Schwingung versetzt werden. Auf diese Weise breitet sich die thermische Energie im gesamten Festkörper aus. [8]

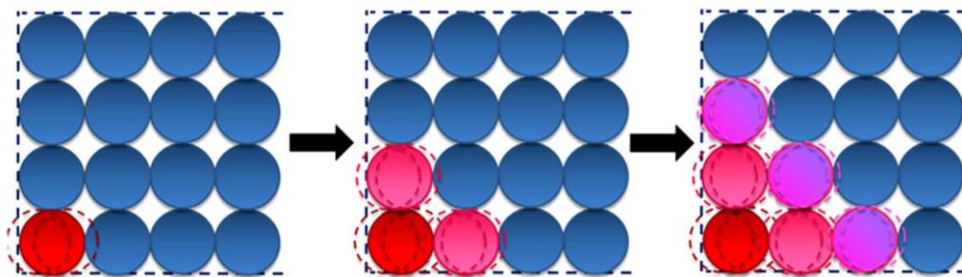


Abbildung 2: Wärmeleitung in kristallinen Festkörpern [8].

Die Wärmeleitfähigkeit von Festkörpern wird unter anderem bestimmt durch die **kristalline Struktur, Netzwerkdichte, Temperatur sowie Bindungskräfte** zwischen benachbarten Atomen [18]. Die kristallinen Strukturen lassen sich am besten anhand der Bravais-Gitter erklären. Abbildung 3 zeigt die Einteilung kubischer Gitterstrukturen. Das kubisch-primitive Gitter verfügt dabei über das höchste Volumen und die geringste Anzahl von Bindungen. In kubisch-flächenzentrierten Strukturen wie in Teilbild c) ist jeder Knoten mit vier benachbarten Knoten verbunden. Diamant besteht beispielsweise aus zwei sich gegenseitig durchdringenden kubisch-flächenzentrierten Gittern und damit über eine sehr dichte Kristallstruktur mit kovalenten Bindungen. Damit erklärt sich auch die sehr hohe Wärmeleitfähigkeit von Diamant von bis zu 8500 W/mK [19]. Die Dichte des Gitters und die kovalenten Bindungen begünstigen den Wärmetransport durch den Festkörper, da hier die Schwingungen schnell von einem Atom auf das benachbarte übertragen werden können.

Liegt ein ideales, also fehlerfreies, Kristallgitter vor, erfolgt ein gerichteter Wärmetransport. Außerhalb der idealisierten Modelle existieren jedoch keine fehlerfreien Kristallgitter. Es liegen Gitterdefekte wie Fehlstellen in Form von Leerstellen, Versetzungen, Fremdatomen oder Verschmutzungen vor [20]. Diese Defekte reduzieren die Wärmeleitfähigkeit.

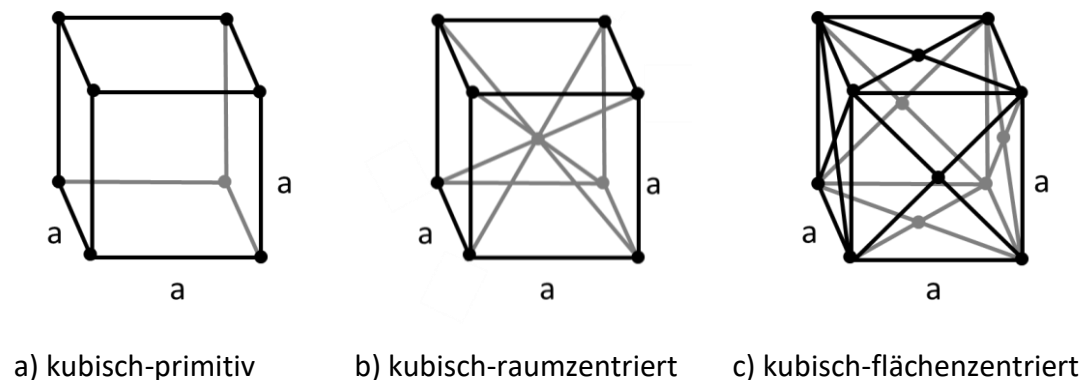


Abbildung 3: Einteilung möglicher kubischer Gittersysteme nach Bravais [21].

Polymere Werkstoffe verfügen über weitgehend ungeordnete Gitterstrukturen. Diese liegen entweder amorph oder teilkristallin vor, wodurch sich aufgrund des unregelmäßigen Verlaufs der Polymerketten die Anregung der Schwingungen in alle Richtungen ausbreitet und nicht gerichtet verläuft. Dieser Effekt wird als Phononenstreuung (engl. „*phonon scattering*“) bezeichnet [8]. Abbildung 4 zeigt schematisch die Fortpflanzung der Gitterschwingungen in einem kristallinen und einem amorphen Material. Je höher die Kristallinität, desto gerichteter kann dabei der Wärmetransport erfolgen. Haggenmüller et al. bestimmten beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit von HDPE mit einer Kristallinität von 78 % auf 0,50 W/mK, die von LDPE mit einer Kristallinität von 33 % betrug lediglich 0,26 W/mK [22].

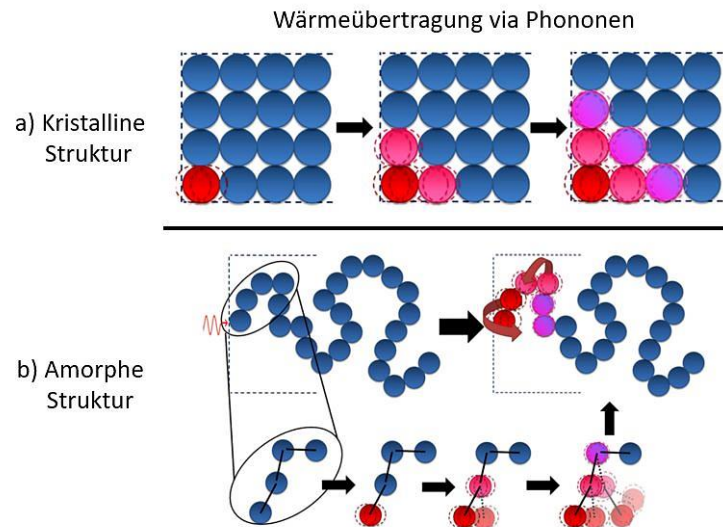
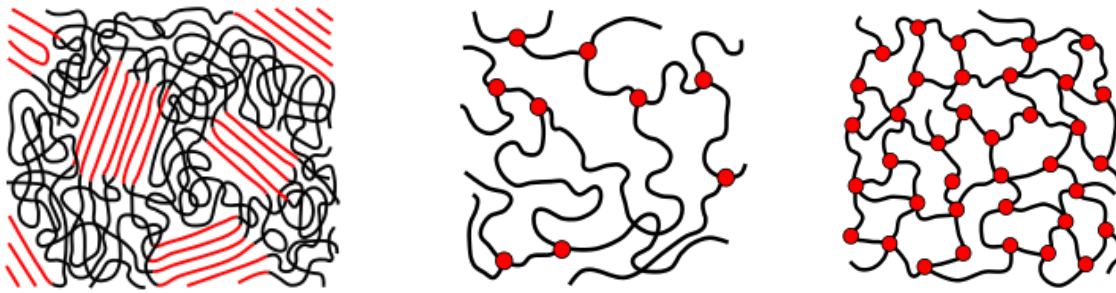


Abbildung 4: Wärmeübertragung via Phononen bei a) kristalliner Struktur und b) amorpher Struktur nach Burger [8].

Kunststoffe können je nach Struktur der Makromoleküle in Thermoplaste, Elastomere und Duromere eingeteilt werden. Thermoplaste können wie oben geschildert amorphe und kristalline Strukturen enthalten. Wie in Abbildung 5 zu sehen ist, besitzen Elastomere eine weitmaschige, Duromere eine engmaschige Vernetzung der Polymerketten. In der Literatur wird die Wärmeleitfähigkeit von Elastomeren mit 0,16 - 0,165 W/mK angegeben [23 bis 25], die von Epoxidharzen mit 0,18-0,22 W/mK [26 bis 29]. Die Vernetzungsdichte von Duromeren ist im Allgemeinen größer als die der Elastomere. Um den Einfluss der Netzwerkdicke auf die Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen, variierten Kanari et al. die Netzwerkdicke von Epoxidharzen durch Reduktion des Härteranteils. Sie konnten zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit von Epoxidharzen mit steigender Vernetzungsdichte tendenziell ansteigt, allerdings sind die Unterschiede zwischen 2,07 und 2,21 W/mK trotz einer breiten Variation der Vernetzungsdichte zwischen $1,7 \cdot 10^{21}$ Ketten/cm³ und $2,3 \cdot 10^{21}$ Ketten/cm³ marginal und gehen damit in der Standardabweichung unter [3]. Es ist deshalb davon auszugehen, dass Epoxidharze unterschiedlicher Netzwerkdicke nur geringe Differenzen in Bezug auf deren Wärmeleitfähigkeit aufweisen.



a) Struktur eines teilkristallinen Thermoplasten b) Weitmaschige Vernetzung in Elastomeren c) Engmaschige Vernetzung in Duromeren

Abbildung 5: Einteilung der Polymere nach makromolekularem Aufbau [30].

2.3.2 Wärmeleitung in elektrischen Leitern durch Elektronenbewegung

Den dominierenden Mechanismus der Wärmeübertragung in elektrischen Leitern wie Metallen stellt der Elektronentransport dar. Nach der von Drude und Lorentz vorgestellten Theorie der freien Elektronen bestehen alle Metalle aus Valenzatomen, wobei es sich meist um Schalelektronen handelt [31]. Diese Valenzelektronen sind innerhalb des Metalls frei beweglich. Da Metalle unterschiedlich viele Valenzelektronen besitzen und sich deren Bindungsneigung unterscheidet, weisen Metalle sehr unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten auf. Wird ein elektrisches Feld an das Metallstück angelegt, so bewegen sich die freien Elektronen entgegen dem elektrischen Feld. Ist kein elektrisches Feld angelegt, so bewegen sich die Elektronen zufällig mit der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v_{th}^2 = \frac{3}{2} k_b T \quad (3)$$

wobei m die Masse, v die thermische Geschwindigkeit der Elektronen, k_b die Boltzmann Konstante und T die absolute Temperatur darstellen. Damit wird bereits klar, dass die Wärmeleitfähigkeit eng mit der elektrischen Leitfähigkeit zusammenhängt [32]. Empirisch wird der Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit λ und elektrischer Leitfähigkeit σ bei Metallen durch das Wiedemann-Franzsche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L T \quad (4)$$

Hierbei stellt L die Lorenz-Zahl und T die absolute Temperatur dar. Die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit von Metallen nehmen mit steigender Temperatur ab, da die Metallionen zu Schwingungen angeregt werden und mit den freien Elektronen kollidieren.

Beim Elektronentransport handelt es sich um einen weitaus effektiveren Transportmechanismus als Gitterschwingungen, da deren Radius von 10^{-5} nm wesentlich kleiner ist als die freie Weglänge von Phononen von 0,7 nm [15, 17, 33]. Die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer beträgt beispielsweise 400 W/mK bei Raumtemperatur, die Phononen tragen dabei nur mit 1-2 % zur Wärmeleitung bei, der wesentliche Anteil entfällt damit auf den Transport durch Elektronen. [34]

2.3.3 Wärmeleitung in Graphit

Graphit erweist sich als sehr guter Leiter von Elektrizität und Wärme [17]. Die Wärmeleitfähigkeit von Graphit beruht wie bei Metallen auf Phononen und Elektronen [35]. Die Elektronen sind innerhalb der Graphitschicht frei beweglich und können somit wie bei metallischen Werkstoffen die thermische und elektrische Energie sehr effektiv übertragen. Balandin et al. gehen aufgrund ihrer Untersuchungen jedoch davon aus, dass der Beitrag von Elektronen wesentlich geringer ist als der der Phononen [34]. Phononen tragen in Graphit überwiegend zum Wärmetransport bei, da die starken kovalenten sp^2 -Bindungen der Graphitstruktur einen sehr effektiven Phononentransport durch Gitterschwingungen ermöglichen [36].

Abbildung 4 verdeutlicht den Wärmeleitungsmechanismus durch Gitterschwingungen: Die äußere mit der Wärmequelle in Kontakt stehende Schicht wird zu Gitterschwingungen angeregt. Aufgrund der starken chemischen Bindungen und den geringen Abständen zwischen den Atomen werden die Schwingungen gut an die Nachbaratome weitergegeben und von dort weiter verteilt. Dadurch kommt es zu einem gerichteten Wärmetransport im kristallinen Gitter von Graphit. In Graphit sind die Atome einzelner Lagen durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft, wie Abbildung 6 zu entnehmen ist. Innerhalb dieser Lagen ist der Wärmetransport dann sehr hoch, da die Gitterschwingungen über die Bindungen gut übertragen werden [37 bis 39]. Experimentell wurde bereits eine Leitfähigkeit von 2000 W/mK [40] sowie von 1660 - 1850 W/mK [41] bestimmt. Diese Werte sind relativ nah an den von Klemens theore-

tisch berechneten Leitfähigkeiten von 1900 W/mK. Abweichungen in den Messwerten zwischen verschiedenen Forschern erklärt Klemens mit unterschiedlichen Korngrößen von verschiedenen Graphiten [42]. Kommerziell verfügbare graphitische Materialien bestehen meist aus mehreren Schichten. Die Leitfähigkeit zwischen den Schichten ist entsprechend gering, da diese lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Zwar werden die Schwingungen auch von Schicht zu Schicht übertragen, der Transport innerhalb der Schicht ist jedoch weitaus effizienter. [34, 43 bis 46]

Die theoretisch berechnete Wärmeleitfähigkeit wird in Messungen nicht erreicht, da das Kristallgitter von Graphit Fehlstellen aufweist, die als Widerstände wirken [42]. Campbell et al. konnten das Kristallgitter von Graphit durch die Bestrahlung mit Neutronen manipulieren, wodurch Versetzungen der Atome auftraten. Damit einhergehend war eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit um den Faktor 10 festzustellen, allerdings bei einer sehr hohen Bestrahlung [47]. Die Wärmeleitfähigkeit wird außerdem durch die Größe der Graphitpartikel beeinflusst, wobei größere Partikel höhere Leitfähigkeiten aufweisen. Für einen Partikel mit einer lateralen Ausbreitung von 2 μm konnte dabei eine um 8 % höhere Leitfähigkeit als für eine Partikelgröße von 1 μm berechnet werden [42].

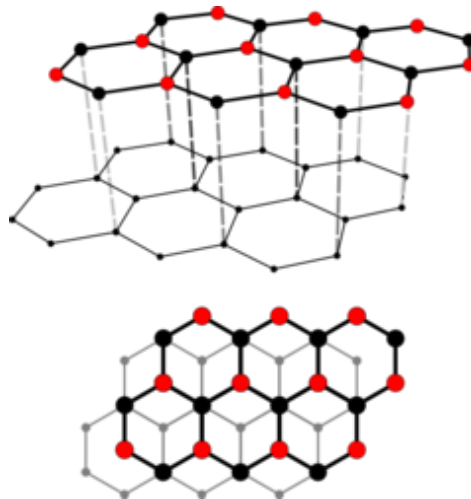


Abbildung 6: Hexagonale Kristallstruktur des Graphits. Innerhalb der graphitischen Lage tritt eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufgrund der kovalenten Bindungen auf, zwischen den Schichten ist die Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Van-der-Waals-Bindungen weitaus geringer [48].

Die Wärmeleitfähigkeit von Graphit ist somit innerhalb einer Lage sehr hoch, zwischen den Lagen wesentlich geringer. Noch größer ist die Wärmeleitfähigkeit jedoch in Graphen. Graphen bezeichnet dabei eine Monolage, die aus Graphit herausgelöst wurde. Die Wärmeleitfähigkeit einer solchen Monolage wurde theoretisch mit 4400 W/mK berechnet [33]. Die Leitfähigkeit von Graphen ist höher als die von Graphit, da es bei dem schichtartigen Aufbau von Graphit zu Wechselwirkungen der einzelnen Schichten kommt [42]. Graphen ohne Fehlstellen kann jedoch praktisch nicht hergestellt werden.

2.3.4 Wärmeleitfähigkeit von Kohlenstofffasern

Kohlenstofffasern werden für gewöhnlich aus Cellulose, Polyacrylnitril (PAN) oder Pech hergestellt. Fasern mit dem Precursor Cellulose verfügen aufgrund der Gitterfehler in der Kohlenstoffstruktur über geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit. Sie werden deshalb vor allem als Isolierwerkstoffe genutzt [49]. Fasern aus PAN oder Pech kommt wirtschaftlich eine bedeutendere Rolle zu. Abbildung 7 zeigt die Produktionsmethoden mit beiden Ausgangsmaterialien. Zur Herstellung der Pechfasern wird das Pech geschmolzen, versponnen und carbonisiert. Anschließend werden die carbonisierten Pechfasern durch Hydrierung in die Mesophase überführt. Durch die anschließende Verstreckung orientieren sich die Netzebenen entlang der Faserrichtung.

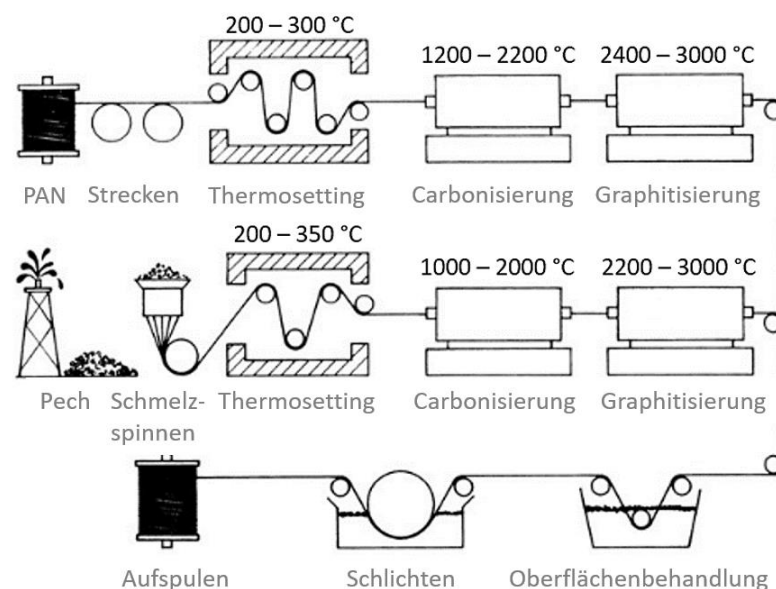


Abbildung 7: Herstellung der Kohlenstofffasern mit den Precursoren PAN und Pech [50, 51].

Durch die unterschiedlichen Precursor und die Herstellungsmethoden ergeben sich unterschiedliche morphologische Ausprägungen, die in Abbildung 8 schematisch dargestellt sind. Die aus Polyacrylnitril hergestellten Fasern besitzen eine umlaufend orthotrope Struktur, die Pechfasern eine radial orthotrope [52]. Die radiale Ausrichtung der Graphenlagen der pechbasierten Kohlenstofffasern führt zu einer höheren Leitfähigkeit in Dickenrichtung im Vergleich zu PAN-basierten Fasern. Der Wärmetransport findet vor allem innerhalb der Basalebenen statt, die durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden. Zwischen den Basalebenen wirken nur schwache Van-der-Waals-Kräfte, wodurch der Wärmetransport reduziert wird. In den Pechfasern kann deshalb ein Wärmetransport entlang der Kristallstruktur erfolgen. Zwischen den Basalebenen der PAN-basierten Faser findet nur ein zu vernachlässigender Wärmetransport statt. [52, 53]

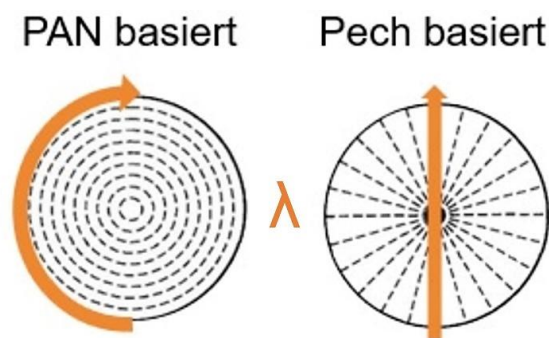


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der Fasermorphologie in Abhängigkeit des Precursors und möglicher Verlauf des Wärmeflusses λ nach [52].

Kohlenstofffasern bestehen aus lamellenartig aufgebauten hexagonalen Graphenlagen, woraus eine graphitische Struktur entsteht. Abbildung 9 zeigt den strukturellen Aufbau von Kohlenstofffasern ausgehend von der idealen Struktur des Graphits bis zur schematischen Darstellung der vorliegenden Struktur einer PAN-basierten Kohlenstofffaser.

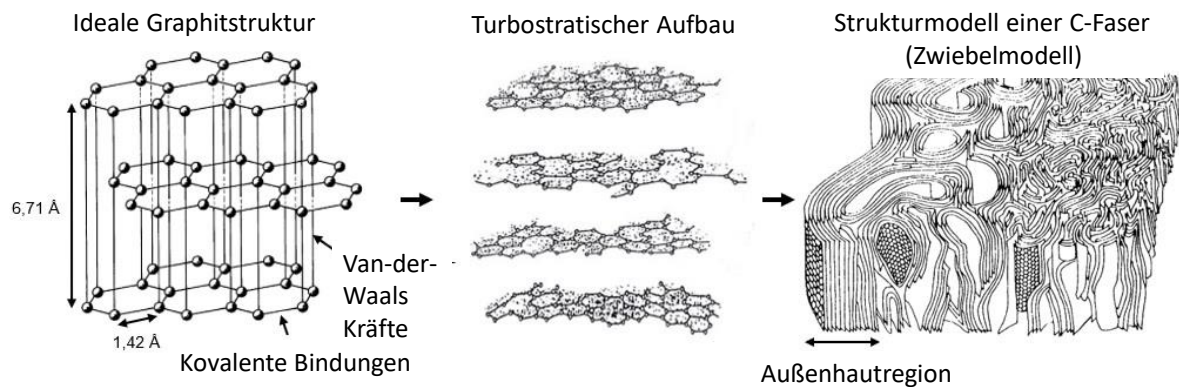


Abbildung 9: Übersicht über den strukturellen Kohlenstofffaseraufbau von der idealen Graphitstruktur hin zur Modellbetrachtung anhand einer PAN-basierten Kohlenstofffaser [54 bis 56].

Diese Struktur ist auch für das anisotrope Materialverhalten der Kohlenstofffasern verantwortlich. So liegen entlang der Basalebene starke kovalente Bindungen vor, während zwischen den einzelnen Lagen nur schwache Van-der-Waals-Kräfte wirken. Diese Fasermorphologie führt zu einem anisotropen Verhalten der Fasern und hat erheblichen Einfluss auf deren Eigenschaften. Dadurch werden die Zugfestigkeit und der E-Modul, die Wärmeausdehnung, sowie die elektrische und thermische Leitfähigkeit beeinflusst. [2, 54, 55, 57]

Durch die Temperaturführung bei der Herstellung der Fasern kann das Eigenschaftsprofil gezielt eingestellt werden. Je höher die Herstellungstemperatur, desto mehr orientieren sich die Lagen in Längsrichtung der Fasern. Dadurch entsteht eine zunehmend geordnetere Struktur, wodurch die Anisotropie deutlich zunimmt. Dies wirkt sich auf die jeweilige Morphologie der Kohlenstofffaser aus. [57]

Bei den PAN-basierten Kohlenstofffasern liegt zumeist eine deutlich zufällige Verteilung der Einzellagen vor, während sich bei den pechbasierten geordnetere Strukturen ergeben. Qin et al. untersuchten den Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Morphologie von PAN- und pechbasierten Kohlenstofffasern und die Auswirkungen auf die Elementzusammensetzung, die Porosität und die mechanischen Eigenschaften, die Zugfestigkeit sowie das Zugmodul. Dabei wurden die Fasern über einen Bereich von 1300 °C bis 2700 °C hochtemperaturbehandelt [58]. In der Arbeit von Qin et al. zeigt sich, dass der Kohlenstoffanteil der Fasern mit steigender Temperaturbehandlung zunimmt, während die restlichen Elemente wie Stickstoff und

Wasserstoff abgespalten werden [58]. Dabei sticht vor allem der Schritt von 1300 °C zu 2000 °C heraus, bei dem sich der Stickstoffanteil von 4,96 % auf 0,12 % reduziert und somit eine Kohlenstoffausbeute von 99,39 % erreicht wird. Dieser Umschwung resultiert auch in einer erhöhten Porosität der Faser, da es bei der Abspaltung des Stickstoffs zu Porenbildung kommt und zunächst Leerstellen in der Faser vorliegen. Diese werden erst mit einer weiteren Temperaturerhöhung durch Umlagerungen in der Gitterstruktur beseitigt. Mit der Erhöhung der Temperaturbehandlung zeigt sich eine steigende Orientierung der Faserstruktur. Dabei ist bei den PAN-basierten Kohlenstofffasern eine weitgehend ungeordnete Struktur bei der Temperaturbehandlung bis 1300 °C erkennbar (siehe Abbildung 10). Bei einer Behandlung bis 2700 °C ist eine deutliche Ausrichtung und ein deutliches Wachstum der graphitischen Lamellen zu sehen.

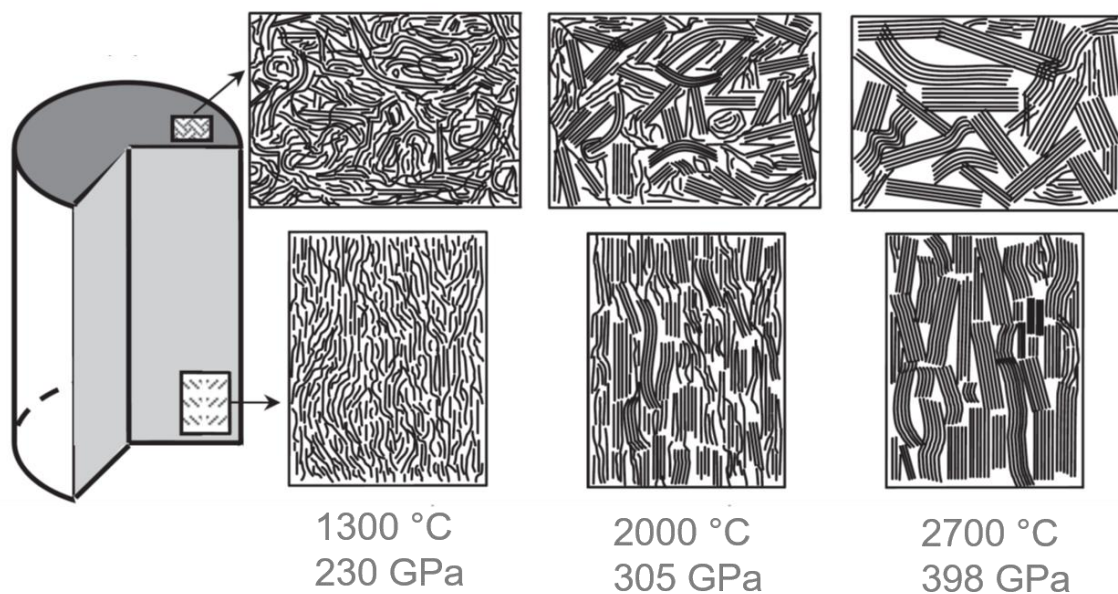


Abbildung 10: Einfluss der Herstellungstemperatur auf die Orientierung und die Größe der Lamellen der Kohlenstofffaser aus PAN [58].

Aufgrund der unterschiedlichen Ausbildungen der Fasermorphologie resultieren auch Einflüsse auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften. Abbildung 11 zeigt die Entwicklung der Zugfestigkeit und des Zugmoduls der Kohlenstofffasern in Abhängigkeit der Hochtemperaturbehandlung.

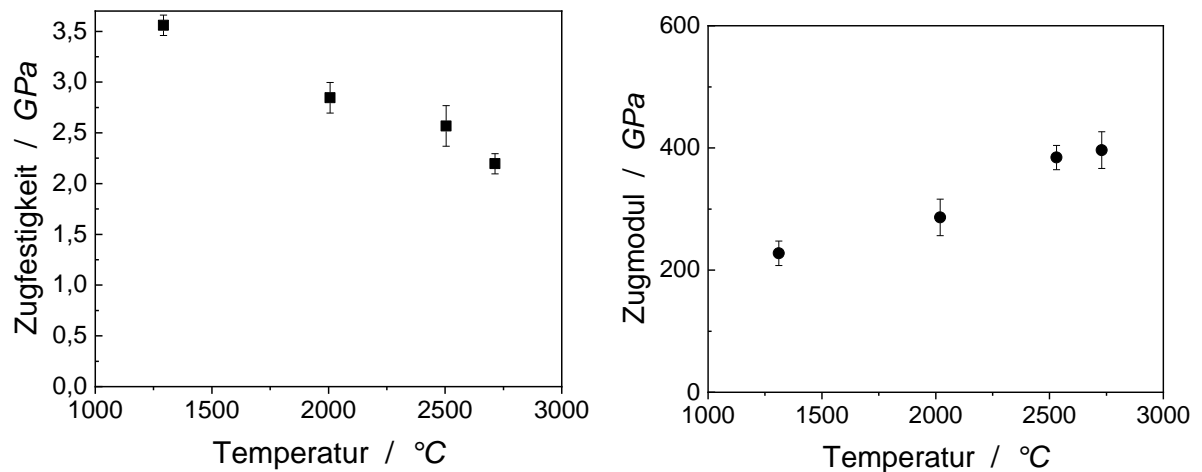


Abbildung 11: Einfluss der Hochtemperaturbehandlung der PAN-basierten Kohlenstofffasern auf die Zugfestigkeit (links) und den Zugmodul (rechts) [58].

Es zeigt sich, dass vor allem der Zugmodul mit steigender Temperatur zunimmt. Die Temperatur führt zu einer erhöhten Ausrichtung und zum Wachstum der Kristallite. Bei Betrachtung der Zugfestigkeit zeigt sich jedoch eine Abnahme der Zugfestigkeit mit steigender Hochtemperaturbehandlung. Grund dafür ist die Orientierung der Graphenlagen. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge an Verschlaufungen und kovalenten Quervernetzungen ab, woraus ein verringerter Schermodul resultiert. Zudem erfolgt eine Erhöhung der Mikroporosität innerhalb der Faser, vor allem durch Abspaltung des chemisch gebundenen Stickstoffs und somit entstehender Fehlstellen im Kristallgefüge. [54, 57, 58]

Neben den mechanischen Eigenschaften sind für diese Arbeit vor allem auch die thermischen Eigenschaften in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit der Kohlenstofffasern von großer Bedeutung. Aufgrund der Anisotropie der Fasern und deren jeweiligen unterschiedlichen Orientierungen in Bezug auf die Morphologie ergeben sich deutliche Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit in Längsrichtung (0 °) und transversal (90 °) zur Faserlängsachse. Zhang vermutet dabei, dass die transversale Wärmeleitfähigkeit in der Regel rund 1 % der longitudinalen Wärmeleitfähigkeit entspricht. [52 bis 54, 59]

Tabelle 1: Übersicht der Wärmeleitfähigkeiten bei PAN- und pechbasierten Kohlenstofffasern parallel und senkrecht zur Faserlängsachse, Klassifizierung nach Standard- und High-Modulus- (HM) Fasern.

Precursor und Hersteller-bezeichnung	Wärme-leitfähigkeit Faserrichtung	Wärme-leitfähigkeit transversal	Zug-modul	Klassifi-zierung	Quelle
	W/mK	W/mK	GPa		
PAN (o. A.)	17		k. A.	k. A.	Ehrenstein [60]
PAN (o. A.)	10-20		k. A.	k. A.	Campbell [2]
PAN (o. A.)	5		k. A.	k. A.	Cherif
PAN (o. A.)	16	3	k. A.	k. A.	Morgan [57]
PAN (T700S-12K)	10,2	1,256	230	Stand.	Dong [10]
PAN (Toray T300)	7	2	230	Stand.	Rolfes [52]
Pech (K13916)	200		760	HM	Mitsubishi [61]
Pech (K13C2U)	620		900		
Pech (YSH-60A)		12	900	HM	Huang [62]
Pech (Tonen FT700)	360	2,4	700	HM	Rolfes [52]
Pech (o. A.)	900-1000		k. A.	k. A.	Campbell [2]

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die in der Literatur genannten Wärmeleitfähigkeiten der jeweiligen Kohlenstofffasern. Die Literaturwerte schwanken sehr stark; gerade bei den Lehrbüchern von Ehrenstein, Campbell und Cherif ist nicht ganz klar, woher diese Werte stammen. Die Schwierigkeit bei der Messung einzelner Fasern liegt darin, dass konventionelle Messmethoden für sehr kleine Probekörper meist ungeeignet sind. Dong et al. sowie Huang et al. führten jedoch experimentelle Untersuchungen mit eigens entwickelten Messmethoden an Fasern durch und verglichen diese mit den Daten aus Simulationen [10, 63]. Auch Yamane et al. führten Messungen mit einer eigens entwickelten Methode an Kohlenstofffasern mit unterschiedlichem Zugmodul durch und konnten feststellen, dass die Wärmeleitfähigkeit in Faserichtung mit steigendem Zugmodul zunahm [6]. Bisher wurde allerdings der Zusammenhang

zwischen transversaler Wärmeleitfähigkeit und Zugmodul noch nicht näher untersucht. Statt die Wärmeleitfähigkeit der Faser direkt zu messen, können auch Faserverbundwerkstoffe hergestellt und anhand von Modellen auf die Wärmeleitfähigkeit einzelner Fasern geschlossen werden. Rolfes et al. führten experimentelle Untersuchungen an Laminaten durch und schlossen mit Hilfe von Berechnungsmodellen Rückschlüsse auf die transversale Wärmeleitfähigkeit der Fasern. Die Untersuchung beschränkte sich jedoch auf einen Kohlenstofffasertyp [64].

Neben der Art des Precursors hat auch die Form der Kohlenstofffasern einen Einfluss auf die transversale Wärmeleitfähigkeit. Shim et al. konnten zeigen, dass runde Querschnittstypen von Kohlenstofffasern zu höheren transversalen Wärmeleitfähigkeiten als nierenförmige oder hohle Typen führen [65]. Dabei betrugen die Wärmeleitfähigkeiten der hohlen und nierenförmigen nur etwa die Hälfte der Kohlenstofffasern mit annähernd rundem Querschnitt.

2.4 Wärmeleitung in mehrphasigen Systemen

2.4.1 Wärmeleitfähigkeit in gefüllten Epoxidharzen

Um die geringe Wärmeleitfähigkeit von Epoxidharzen zu erhöhen, können leitfähige Füllstoffe eingebracht werden. Die resultierende Wärmeleitfähigkeit des Komposits wird definiert durch die intrinsische Wärmeleitfähigkeit der Epoxidmatrix und des Füllstoffs. Außerdem spielen die Form, Größe, Größenverteilung, Dispergierung und der volumenmäßige Anteil des Füllstoffs eine wichtige Rolle. Nicht zu vernachlässigen ist außerdem die Grenzflächenleitfähigkeit zwischen Epoxidharz und Füllstoff, welche u. a. über Funktionalisierungen beeinflusst werden kann.

Eine Veröffentlichung von Amesöder zeigt den Einfluss der **Füllstoffgeometrie** auf die Wärmeleitfähigkeit der Matrix [17]. Dabei wurden Spritzgussbauteile aus Polyamid und Kupferfüllstoff verschiedener Geometrie hergestellt. Wie Abbildung 12 zu entnehmen ist, zeigen kugelförmige Kupferpartikel demnach die niedrigsten Wärmeleitfähigkeiten, während Kupferfasern zu den höchsten Leitfähigkeiten im Komposit führten. Im rechten Teil ist der Einfluss der Fließrichtung dargestellt. Da die Partikel sich während des Spritzgießens in die Fließrichtung ausrichten, können in dieser Richtung die höchsten Wärmeleitfähigkeiten gemessen werden.

In beide Messrichtungen erhöht sich mit steigendem Aspektverhältnis auch die Wärmeleitfähigkeit im Kompositwerkstoff. Hier zeigt sich der bereits angesprochene Einfluss der thermischen Widerstände: Die Übergänge zwischen Matrix und Füllstoff führen zu einer Streuung der Phononen und reduzieren damit die Leitfähigkeit. In Füllstoffen mit hohem Aspektverhältnis kann der Wärmestrom eine längere Strecke überwinden, ohne durch Übergänge zwischen Füllstoff und Matrix abgeschwächt zu werden. [8, 17]

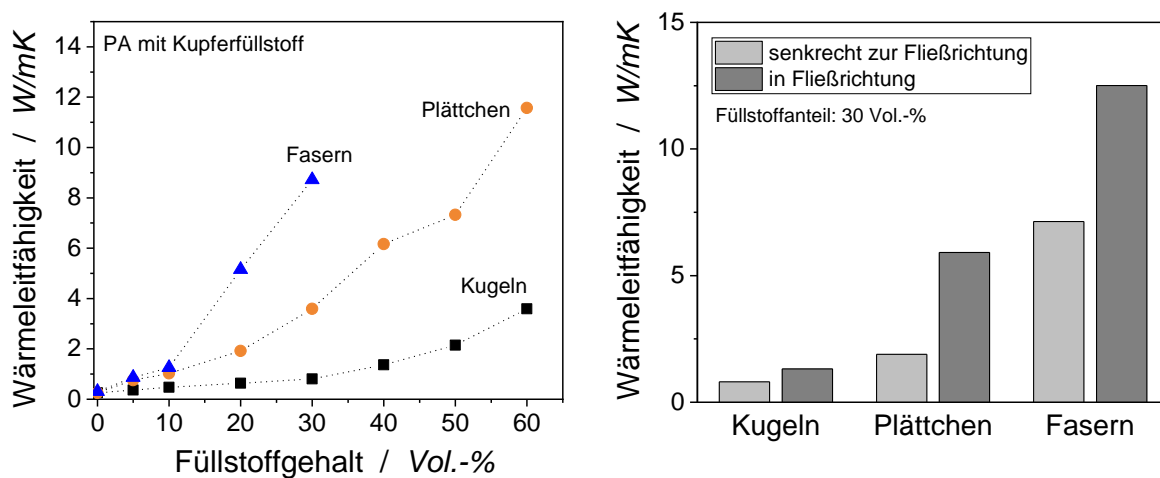


Abbildung 12: Links Einfluss der Geometrie des Kupferfüllstoffs auf die Wärmeleitfähigkeit der Polyamid Spritzguss Prüfkörper, rechts Einfluss der Messrichtung [17].

Zum Einfluss der **intrinsischen Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffs** konnten bisher keine systematischen Untersuchungen gefunden werden. Allerdings konnten Hill et al. für verschiedene keramische Füllstoffe zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit des Komposits für keramische Füllstoffe mit Wärmeleitfähigkeiten zwischen 33 und 300 W/mK weitgehend unabhängig von der intrinsischen Leitfähigkeit des Füllstoffs ist [66]. Eine Abschätzung ist auch mit Hilfe der Gleichung von Lewis und Nielsen möglich, die bereits in mehreren Untersuchungen gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnisse gezeigt hat [67 bis 70]. Wie Abbildung 13 verdeutlicht, werden die Auswirkungen hoher Füllstoffleitfähigkeiten erst bei hohen Füllstoffgraden signifikant. Bei einer angenommenen Matrixleitfähigkeit von 0,2 W/mK ergeben sich bereits ab einer intrinsischen Leitfähigkeit des Füllstoffs von 10 W/mK keine substantiellen Unterschiede in den Wärmeleitfähigkeiten des Komposits.

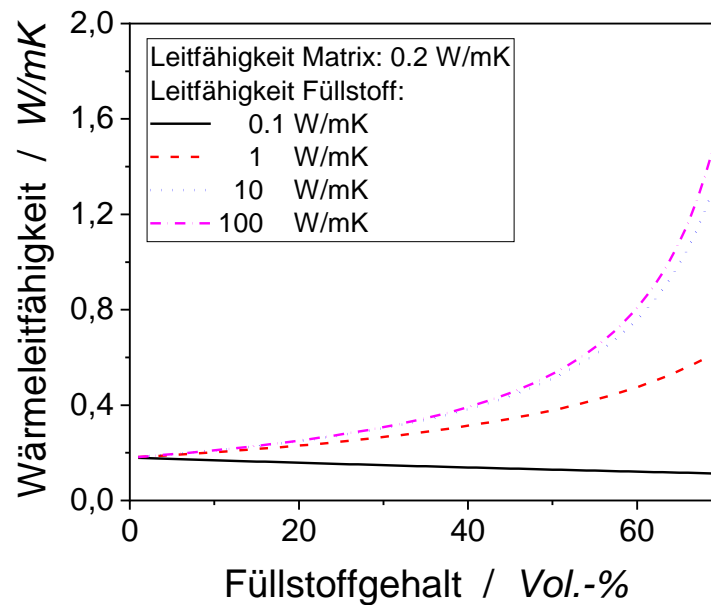


Abbildung 13: Einfluss der intrinsischen Leitfähigkeit des Füllstoffs auf die Wärmeleitfähigkeit des Kompositwerkstoffs. Berechnung nach den Gleichungen von Lewis-Nielsen [71].

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Füllstoffe bei Raumtemperatur, deren Dichte sowie den volumenspezifischen Preis. Zu beachten ist hierbei, dass einige Füllstoffe wie Metalle isotrope Wärmeleitfähigkeiten aufweisen, während beispielsweise bei Graphit oder CNT die Wärmeleitfähigkeit lediglich in Längsrichtung vorliegt. Eine Messung quer zur Längsachse ist häufig technisch nicht möglich. Entscheidend für die Wärmeleitfähigkeit ist das Volumen des Füllstoffs. Bei gleicher intrinsischer Wärmeleitfähigkeit führt deshalb ein Füllstoff mit einer hohen Dichte lediglich zu einer hohen Dichte des Kompositwerkstoffs, jedoch nicht zu einer erhöhten Kompositleitfähigkeit. Bei der Betrachtung des volumenspezifischen Preises wird diesem Umstand Rechnung getragen. Wie oben bereits dargestellt ergeben sich ab einer Leitfähigkeit des Füllstoffs von 10 W/mK keine signifikanten Unterschiede der Kompositleitfähigkeit mehr. Aus diesem Grund ist von der Nutzung von hochleitfähigen, aber teuren Füllstoffen eher abzuraten, da diese gegenüber günstigeren Füllstoffen keinen signifikanten Nutzen bringen, sofern eine gewisse Mindestleitfähigkeit gegeben ist. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, stellen insbesondere Graphit und Aluminium aus preislichen Gesichtspunkten geeignete Füllstoffe zur Erhöhung der Kompositleitfähigkeit dar.

Tabelle 2: Überblick über die Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Füllstoffe bei Raumtemperatur in Längsrichtung.

Füllstoff	Wärmeleitfähigkeit in Längsrichtung	Dichte	Preis
	W/mK	g/cm ³	€/cm ³
Aluminium	204 [72]	2,70	5 [73]
Kupfer	395 [74]	8,96	50 [73]
Silber	450 [72]	10,49	4542 [73]
Aluminiumoxid	30 [74]	3,94	8 [73]
Bornitrid, hexagonal	100 [17]	2,10	225 [75]
SWCNT	2000 [72]	1,30	156 [76]
MWCNT	2000 [77]	1,80	180 [76]
Graphen	2000 [78]	2,20	490 [79]
Graphit	140-200 [74]	2,20	4 [80]

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Auswahl des Füllstoffs ist die **Grenzflächenleitfähigkeit**. Eine niedrige Grenzflächenleitfähigkeit bedeutet, dass es an der Grenzfläche zweier Körper, beispielsweise von Harz und Füllstoff, zu starker Phononenstreuung kommt [8]. Ein Maß für die Grenzflächenleitfähigkeit ist der Wärmedurchgangskoeffizient. Einigen Forschern ist es gelungen, den Wärmedurchgangskoeffizienten für bestimmte Materialien und Füllstoffe über atomistische Simulationen zu berechnen und diese Berechnungen experimentell zu verifizieren. Luo et al. untersuchten dazu das Wirkleistungsspektrum von Polymer und Graphit; Überschneidungen der Spektren deuten auf eine hohe Grenzflächenleitfähigkeit hin. Das Wirkleistungsspektrum gibt dabei die thermische Energie bzw. die Energie der atomaren Schwingungen in Abhängigkeit der Frequenz an. So konnten Luo et al. den Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Graphen und Epoxidharz auf Werte zwischen 61 und 71 MW m⁻² K⁻¹ und zwischen CNT und Epoxidharz zu 1-3 MW m⁻² K⁻¹ bestimmen [81, 82].

Auch die Ausrichtung der Partikel hat einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit des Komposits [17, 83]. Die bisherigen Verfahren beschränken sich jedoch auf dünne Filme. Im Spritzgussprozess findet automatisch eine Ausrichtung der Partikel statt, die einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit ausübt, wie von Amesöder gezeigt werden konnte [17].

In Abbildung 14 sind die erreichten Komposititleitfähigkeiten in einer Auswahl von Publikationen dargestellt. Die Komposititleitfähigkeit ergibt sich wie oben dargestellt aus einem komplexen Eigenschaftsprofil von Füllstoff und Matrix. Ein Vergleich der verschiedenen Füllstoffe ist damit nur bedingt möglich. Es bestätigen sich allerdings die oben genannten Zusammenhänge:

- Zur Erzielung hoher Komposititleitfähigkeiten sind Füllstoffe mit hoher lateraler Ausbreitung kleineren, insbesondere den Nanofüllstoffen, vorzuziehen.
- Ein hohes Aspektverhältnis beeinflusst die Komposititleitfähigkeit ebenso positiv.
- Der Zusammenhang zwischen volumenbezogenem Füllstoffgehalt und Wärmeleitfähigkeit verläuft nicht linear, es ist ein überproportionaler Zusammenhang zu erkennen.

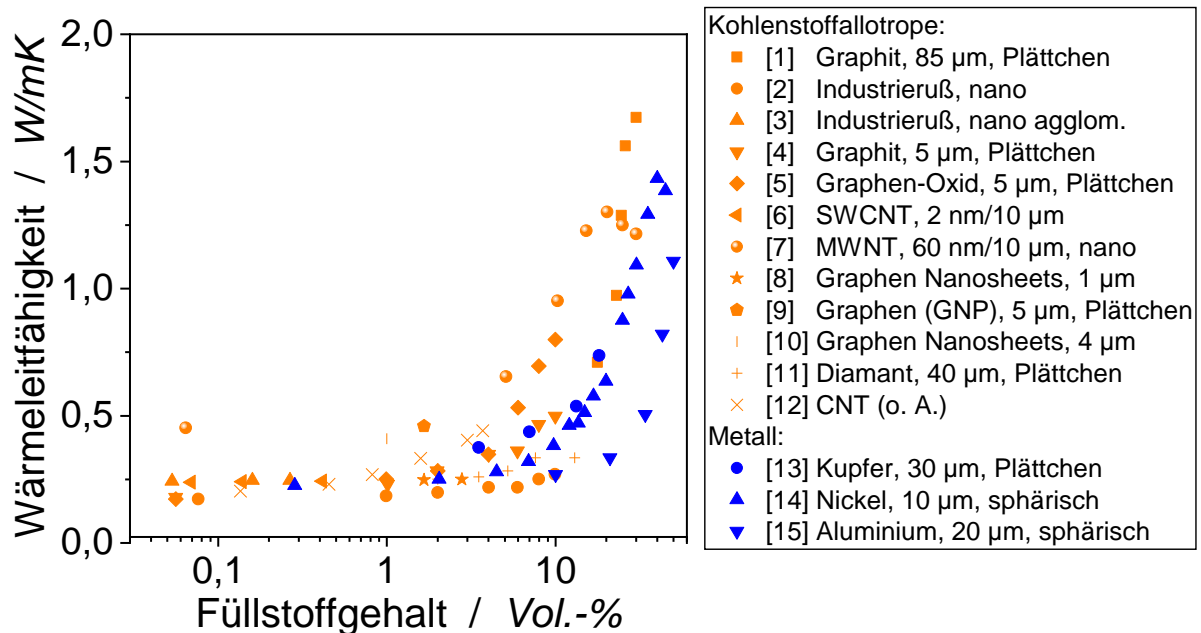


Abbildung 14: Wärmeleitfähigkeit von gefüllten Epoxidharzen. Zahlen in Klammern dienen der Zuordnung zu den Literaturquellen, diese sind im Anhang aufgelistet [28, 84 bis 89].

2.4.2 Wärmeleitfähigkeit kohlenstofffaserverstärkter Epoxidharze

Rolfes et al. untersuchten bereits 1995 den Einfluss von Kohlenstofffasern auf die transversale Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen. Sie überprüften mehrere mikromechanische Modelle zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit auf deren Anwendbarkeit für CFK, darunter Gleichungen von Lewis/Nielsen, Rayleigh und Tsai/Halpin [52]. Die Daten von Rolfes et

al. sowie weiterer Publikationen wurden in Abbildung 15 zusammengefasst. Hier ist zu erkennen, dass für das Matrixmaterial bereits unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten gemessen wurden. Dies kann sowohl auf die Messmethode als auch unterschiedliche Leitfähigkeiten des Harzsystems zurückgeführt werden. So wurden von Pilling et al. eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit von 0,33 W/mK für das Matrixmaterial gemessen, während die Werte bei Kregers und Rolfes mit 0,204 und 0,233 W/mK deutlich darunter liegen. Die Untersuchungen sind aufgrund unterschiedlicher Mess- und Herstellungsmethoden nicht vergleichbar. Die verwendeten Fasern wurden in den Untersuchungen ebenso häufig nicht genauer spezifiziert, was einen Vergleich zusätzlich erschwert. Es lässt sich lediglich feststellen, dass der Faservolumengehalt einen entscheidenden Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe ausübt.

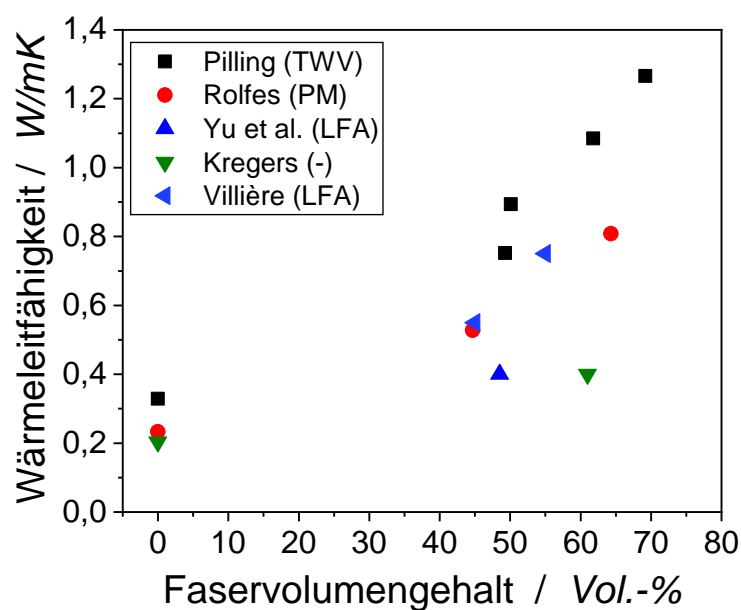


Abbildung 15: Transversale Wärmeleitfähigkeit von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzen, die verwendeten Messmethoden in der Legende: Transientes Wärmeflächenverfahren (TWV), Plattenmethode (PM), Laser-Flash-Analyse (LFA), unbekannt (-) [64, 90 bis 92].

Es konnten nur wenige Publikationen identifiziert werden, die sich mit der Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen in Faserrichtung beschäftigen. Wie Abbildung 16 zeigt, sind die Unterschiede in den gemessenen Wärmeleitfähigkeiten trotz vergleichbarer Faservolumengehalte signifikant, die von Pilling gemessenen Werte liegen mit 9,3 W/mK fast doppelt so hoch

wie die von Kregers mit 4,7 W/mK. Es ist jedoch nicht klar, ob die Differenzen auf die Messmethode, Fasertyp, die Herstellung oder eine andere Eigenschaft zurückzuführen sind.

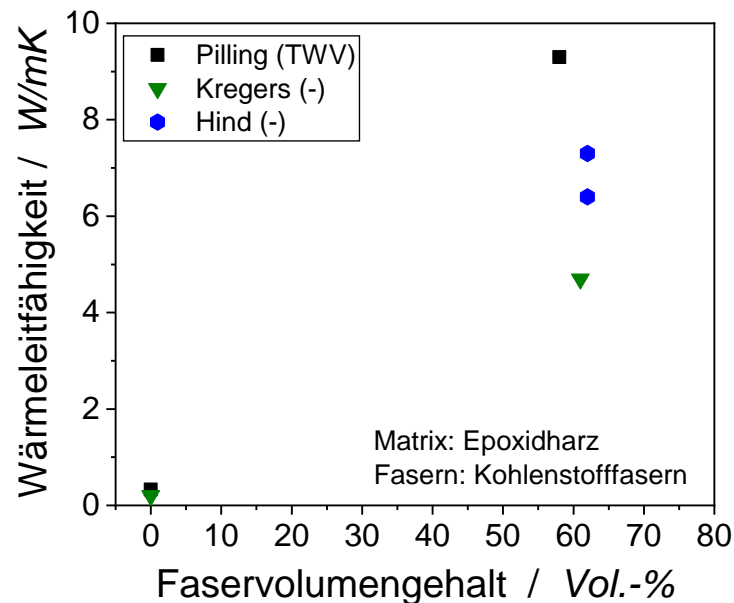


Abbildung 16: Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe in Faserrichtung, die verwendeten Messmethoden in der Legende: Transientes Wärmeflächenverfahren (TWV), unbekannt (-) [90, 91, 93].

Fan et al. veröffentlichten im Jahr 2017 eine Untersuchung von Faserverbundwerkstoffen basierend auf einer mit Bornitrit gefüllten Epoxidmatrix und Pechfasern. Dabei wurden Füllstoffgehalte von 5-20 Vol.-% untersucht. Abbildung 17 illustriert die in der Publikation erreichten Wärmeleitfähigkeiten. Es zeigte sich, dass die transversale Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt leicht abnahm. Erklärt wird die Abnahme damit, dass sich mit steigendem Füllstoffgehalt auch die Anzahl der Grenzflächen erhöht und es an den Grenzflächen zu einer Phononenstreuung kommt, die in niedrigen transversalen Wärmeleitfähigkeiten resultiert. Auch wenn die Ergebnisse in einer der führenden Zeitschriften der Kunststofftechnik veröffentlicht wurden, so sind diese kritisch zu hinterfragen, insbesondere da die Faservolumengehalte der einzelnen Proben nicht veröffentlicht wurden und nur eine unzureichende Aufklärung der morphologischen Struktur der Faserverbundwerkstoffe vorgenommen wurde [4]. So wurden keine Aufnahmen gezeigt, die über die Dispergierung des Füllstoffs Aufschluss geben können. Zu einer gründlichen und systematischen Untersuchung sollte zusätzlich zum Faserverbund-

werkstoff der Einfluss von Bornitrid auf die Wärmeleitfähigkeit in einem Komposit aus Bornitrid und Epoxidharz analysiert werden, um den Einfluss der Faser von dem des Bornitrid differenzieren zu können.

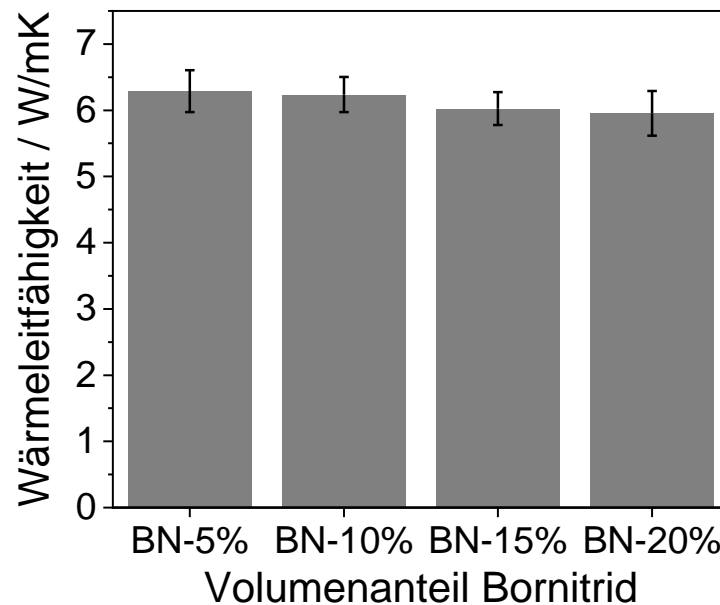


Abbildung 17: Wärmeleitfähigkeit von pechfaserverstärktem Epoxidharz, modifiziert mit Bornitrid-Partikeln. Daten aus [4].

Han et al. setzten ebenso die Füllstoffe Carbon-Black, Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNT) und gemahlene Pechfasern zur Erhöhung der transversalen Leitfähigkeit in faserverstärkten Polymerwerkstoffen ein. Hierbei wurden bereits imprägnierte Kohlenstofffasern mit Hilfe einer Dispersion aus Lösemittel und Füllstoff beschichtet. Aus diesen beschichteten Prepregs wurden anschließend Lamine mit einem Aufbau in $[0^\circ/90]$ hergestellt und untersucht [94]. Bei Faservolumengehalten von 65 Vol.-% wurde die Wärmeleitfähigkeit von 1,091 W/mK auf 1,453 W/mK unter Verwendung der SWNT erhöht. Die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit wurde damit erklärt, dass bei dem gewählten Aufbau thermische Widerstände durch harzreiche Schichten zwischen einzelnen Lagen entstehen, die mit Hilfe der Füllstoffe überbrückt werden können. Die Publikation zeigt bereits das Potenzial zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit durch den Einsatz von leitfähigen Füllstoffen. Kritisch zu betrachten ist jedoch, dass eine eigens entwickelte Konstruktion der Plattenmethode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit genutzt wurde. Damit kann zwar ein relativer Vergleich zwischen den verschiedenen

Proben angestellt werden, die absoluten Werte sind aber nicht mit denen aus anderen Publikationen vergleichbar. Hier fehlt die bei der Plattenmethode notwendige Normung auf Proben mit bekannter Wärmeleitfähigkeit.

Srinivasan et al. untersuchten die Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen, die aus Kohlenstofffasern und Epoxidharz bestehen und mittels Vakuuminfusion hergestellt wurden. Die Epoxidmatrix wurde mit Diamantpartikeln modifiziert. Ein Volumengehalt von 14 % des Diamantpulvers führte bei einem Faservolumengehalt von 55 % zu einer transversalen Wärmeleitfähigkeit von 1.85 W/mK [95]. Für einen kommerziellen Einsatz ist der Einsatz von Diamantpartikeln jedoch aufgrund des Preises nur schwer vorstellbar.

2.4.3 Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen mit metallbeschichteten Kohlenstofffasern

Durch die Beschichtung der Kohlenstofffasern mit Metall entstehen Faserverbundwerkstoffe, deren Morphologie sehr vorteilhaft für die elektrische und thermische Leitfähigkeit ist. Bei der metallischen Beschichtung handelt es sich um einen sehr guten Leiter. Wie Abbildung 18 verdeutlicht, bilden die entstehenden Rundprofile des Metalls ein leitfähiges Netzwerk aus, über das ein gerichteter Wärmetransport stattfinden kann.

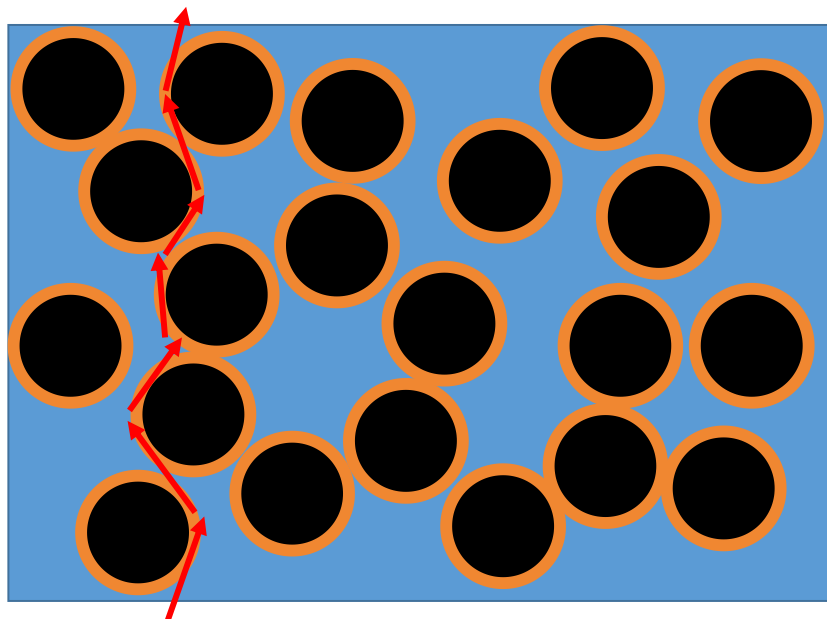


Abbildung 18: Wärmetransport durch einen Faserverbundwerkstoff mit metallbeschichteten Kohlenstofffasern.

Prinzipiell bieten sich verschiedene Methoden zur Beschichtung der Kohlenstofffasern an. Im Patent US4132828A von 1976, dessen Gültigkeit mittlerweile ausgelaufen ist, wird das Ionentplattieren der Fasern vorgeschlagen. Diese Methode eignet sich jedoch lediglich zur Herstellung kleinerer Mengen. Für eine Produktion im industrierelevanten Maßstab eignet sich das galvanische Beschichten weitaus besser. Ein Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Kohlenstofffasern wurde erstmals von Böttger-Hiller et al. veröffentlicht [96]. Nickelbeschichtete Fasern sind dabei bereits seit einigen Jahren kommerziell verfügbar [97]. Die Beschichtung mit Kupfer ist jedoch aufwendiger. Kupferbeschichtete Fasern sind daher erst seit 2017 kommerziell verfügbar.

Evans et al. veröffentlichten bereits 1986 in einem SAMPE Beitrag Wärmeleitfähigkeiten von nickelbeschichteten Kohlenstofffasern und entsprechenden Faserverbundwerkstoffen, Abbildung 19 zeigt eine schematische Zusammenfassung der Untersuchung [98]. Sie stellten Faserverbundwerkstoffe aus unbeschichteten (Hercules AS-4) und nickelbeschichteten Fasern (Cycom NCG) her. Die Autoren spezifizieren die Kohlenstofffasern nicht näher und geben lediglich an, dass die Beschichtung galvanisch erfolgte. Die Dicke der Nickelbeschichtung wird von den Autoren mit $0,35\text{ }\mu\text{m}$ angegeben. Die Wärmeleitfähigkeit der reinen Kohlenstofffaser konnte durch die Nickelbeschichtung in Faserrichtung von $7,2\text{ W/mK}$ auf $10,7\text{ W/mK}$ gesteigert werden. Anschließend wurden Faserverbundwerkstoffe hergestellt, die nickelbeschichteten Fasern jedoch nur in der Deckschicht eingesetzt. Das Hauptziel der Untersuchung war es, die Werkstoffe auf deren Anwendbarkeit zur Verteilung von elektrischer Energie beispielsweise durch Blitzschläge zu evaluieren. Die Autoren geben die Dicke der Deckschicht nicht an, es ist also nicht klar, wie groß der Anteil der nickelbeschichteten Fasern im Vergleich zu den unbeschichteten Fasern ist. Außerdem wird der tatsächlich erzielte Faservolumengehalt nicht berichtet, es wird lediglich darauf hingewiesen, dass die gemessenen Werte auf einen Faservolumengehalt von 60 Vol.-% normiert wurden. Dabei wird in Faserrichtung eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe von $4,41\text{ W/mK}$ auf $6,40\text{ W/mK}$ durch den Einsatz der nickelbeschichteten Faser angegeben. In transversaler Richtung werden für den Verbundwerkstoff mit unbeschichteten Fasern sowie mit beschichteten Fasern jeweils Wärmeleitfähigkeiten von $0,95\text{ W/mK}$ angegeben. Es ist somit keine Erhöhung der transversalen Wärmeleitfähigkeit festzustellen.

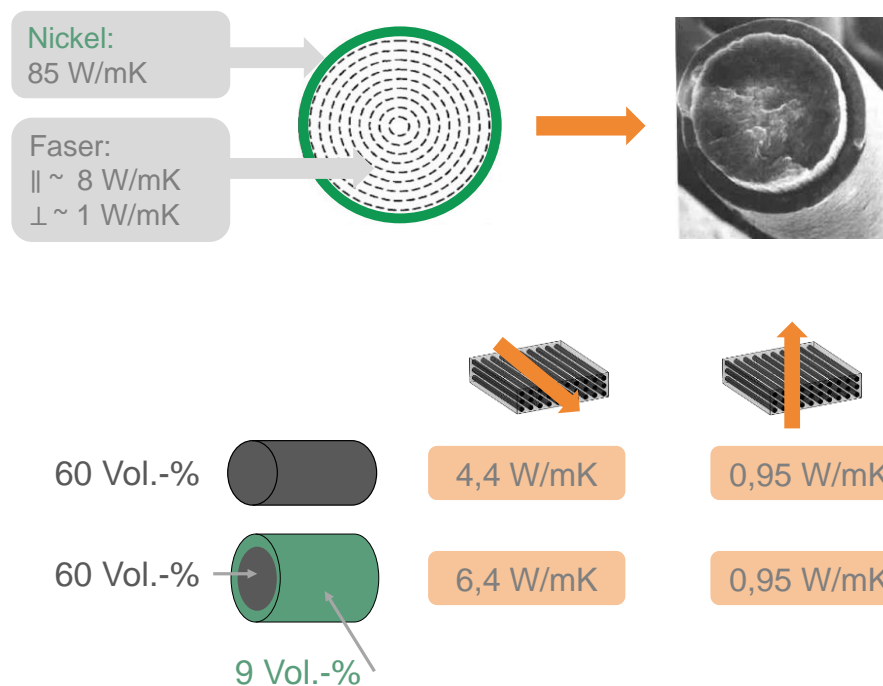


Abbildung 19: Graphische Zusammenfassung der Veröffentlichung von Evans et al. [99].

Erst 2014 veröffentlichten Yu et al. eine Untersuchung über Faserverbundwerkstoffe mit kupferbeschichteten Kohlenstofffasern und Epoxidharzmatrix [7]. Es wurden in einem Labormaßstab Kohlenstofffasern in einem galvanischen Tauchbad mit Kupfer beschichtet. Die aufgebraachte Beschichtung war jedoch sehr unregelmäßig, wie den Teilbildern a) und b) in Abbildung 20 zu entnehmen ist. Die Autoren vermuteten bereits, dass eine unregelmäßige Kupferschicht den Wärmetransport limitiert. Deshalb nutzten sie einen zweiten Verarbeitungsschritt, das sog. Rapid Thermal Annealing (RTA). Dadurch konnte die Oberfläche der kupferbeschichteten Kohlenstofffasern geglättet werden. Außerdem wurden dadurch Kristallfehler in der Gitterstruktur beseitigt.

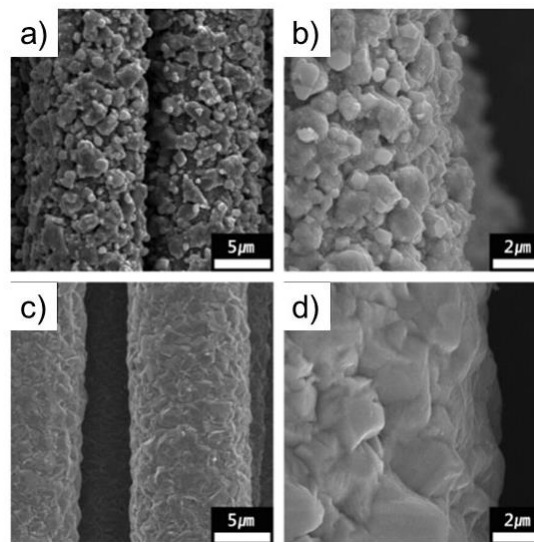


Abbildung 20: a) und b) Unregelmäßige Oberfläche der kupferbeschichteten Kohlenstofffasern nach galvanischer Tauchbeschichtung, c) und d) Glättung durch weiteren Temperaturschritt [7].

In den Teilbildern a) und b) lässt sich die sehr ungleichmäßige Kupferbeschichtung nach dem galvanischen Tauchprozess erkennen. Die Auswirkungen der RTA Behandlung ist in den Teilbildern c) und d) gut zu sehen. Es stellt sich eine deutlich gleichmäßigere Kupferschicht ein. Die transversale Wärmeleitfähigkeit im Faserverbundwerkstoff mit 48,5 Vol.-% unbeschichteten Kohlenstofffasern und einer Epoxidharzmatrix geben die Autoren mit 0,7 W/mK an. Den Autoren gelang es nicht, Faserverbundwerkstoffe aus metallbeschichteten Fasern mit vergleichbaren Faservolumengehalten herzustellen. Eine Begründung für die niedrigeren Faservolumengehalte bei den Proben mit beschichteten Fasern wird nicht genannt. Mit 26,3 Vol.-% Kohlenstofffaser und einer Beschichtung der Fasern mit 7,6 Vol.-% Kupfer konnten transversale Wärmeleitfähigkeiten von 1,9 W/mK erzielt werden, was einer Steigerung um 170 % entspricht. Wurde die Dicke der Kupferschicht weiter erhöht, so dass sich ein Kupferanteil von 12,0 Vol.-% bei einem Faseranteil von 14,2 Vol.-% einstellte, wurden transversale Wärmeleitfähigkeiten von 3,9 W/mK gemessen. Auch in Faserlängsrichtung kann ein Anstieg von ursprünglich 2,9 W/mK auf 47,2 W/mK festgestellt werden, womit eine 18fache Steigerung vorliegt. Es zeigt sich somit das enorme Potential bei der Beschichtung der Kohlenstofffasern mit Kupfer.

2.5 Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Die Kenntnis der verschiedenen Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ist von elementarer Bedeutung für deren Auswahl. In diesem Abschnitt soll zunächst eine Kategorisierung nach direkten und indirekten Messverfahren vorgenommen werden. Anschließend werden einige Methoden näher beschrieben und insbesondere deren Messgenauigkeit analysiert. Schließlich erfolgt eine Zuordnung zu den Haupteinsatzgebieten der wichtigsten Methoden.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit eignen sich verschiedene Verfahren, die sich, wie aus Abbildung 21 hervorgeht, grundsätzlich in direkte und indirekte Messmethoden einteilen lassen. Die direkten Methoden bestimmen die Wärmeleitfähigkeit unmittelbar, bei den indirekten Methoden wird die Temperaturleitfähigkeit bestimmt. Mit Hilfe der Dichte und der Wärmekapazität kann dann die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Der Vorteil der indirekten Methoden liegt darin, dass zusätzlich die Temperaturleitfähigkeit gemessen wird, die weitere Informationen über das Materialverhalten liefert.

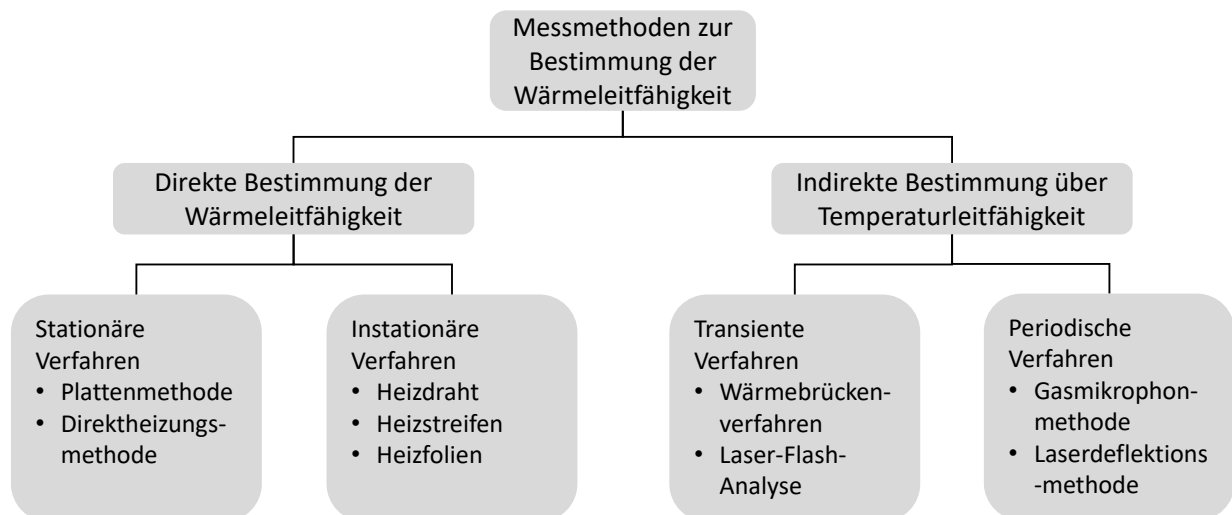


Abbildung 21: Überblick über Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.

Die direkten Verfahren lassen sich außerdem in stationäre und instationäre einteilen. Voraussetzung für eine gültige Messung mit stationären Verfahren ist demnach, dass sich ein stabiler Zustand ohne zeitliche Änderung der Temperatur einstellt. Dadurch erhöht sich auch die

Messzeit des Verfahrens. Zu den stationären Verfahren zählt beispielsweise die **Plattenmethode** [100]. Die entsprechende Norm DIN EN 22007-2 empfiehlt das Verfahren besonders für „homogene und isotrope Werkstoffe“. Wie Abbildung 22 zu entnehmen ist, wird die Probe dabei zwischen zwei Metallplatten platziert, von denen eine auf eine bestimmte Temperatur gekühlt („Kaltseite“) und die andere erwärmt wird („Warmseite“). Dazwischen entsteht ein Wärmestrom von der warmen zu kalten Seite. Um den Einfluss der Konvektion zu reduzieren, wird der Messaufbau seitlich isoliert. Gemessen wird dabei die Temperaturdifferenz zwischen beiden Sensoren, der sich aufgrund des Wärmestroms P und der Wärmeleitfähigkeit λ der Probe einstellt. Mit Hilfe des Abstands L_S der beiden Sensoren und der Querschnittsfläche A berechnet sich die Leitfähigkeit:

$$\lambda = \frac{P L_S}{A \Delta T} \quad (5)$$

Wie bereits von Gustavsson et al. in einem Konferenzbeitrag 2011 beschrieben, beeinflussen die Isolation des Sensors sowie der Wärmewiderstand zwischen Sensor und Probe den Temperaturanstieg während der Messung [101]. Der Wärmewiderstand wird durch die Probenrauigkeit und die Kraft bestimmt, mit der die Warm- und Kaltseite zusammengepresst werden. Dies stellt eine potenzielle Fehlerquelle bei diesem Messverfahren dar, da keine Vorschriften für geeignete Probenrauigkeiten existieren und Messgeräte unterschiedlicher Hersteller unterschiedliche Drücke anlegen[102]. Die eingangs erwähnte Norm DIN EN 22007-2 schreibt deshalb vor, dass die Oberflächen, „die sich in Kontakt mit dem Messfühler befinden, [...] eben und glatt sein“ müssen. Der Standard rät jedoch explizit von der Nutzung von Wärmeleitpaste zur Überwindung des Kontaktwiderstands ab, da diese zu weiteren Ungenauigkeiten führen kann. Die Messmethode wird meist für Isoliermaterialien wie Schäume oder Folien eingesetzt. Vor der Messung muss der Messaufbau mit geeigneten Probekörpern kalibriert werden.

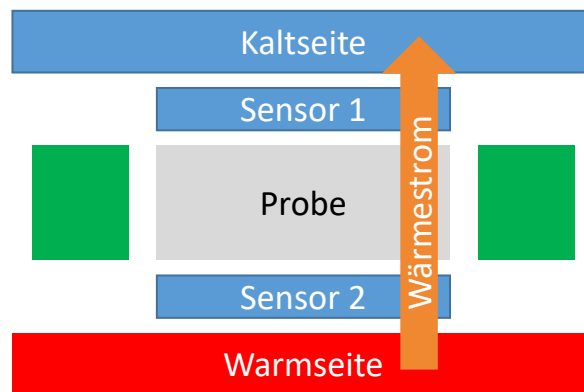


Abbildung 22: Schematischer Aufbau der Hot Disk Methode. Der Wärmestrom fließt von der warmen Seite zur kalten Seite. Sensoren zeichnen Temperatur an beiden Seiten der Probe auf.

Die Theorie der **Heizdrahtmethode** wurde bereits 1888 von Schleiermeier vorgestellt, eine Apparatur zur Messung jedoch erst 1949 von van der Held und van Drumen entwickelt [103]. Dabei wird ein Heizdraht in eine Probe eingebracht, der einen konstanten Wärmestrom abgibt. Aus dem sich einstellenden Temperaturanstieg kann dann die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Die Methode kann nur für strahlungsdurchlässige Materialien großer Extinktion genaue effektive Wärmeleitfähigkeit liefern [104]. Durch die Einbringung der Heizdrähte wird der Kontaktwiderstand zur Probe verringert, die Einbringung des Heizdrahtes ist jedoch aufwendig und beeinflusst möglicherweise die Struktur der Probe. Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist damit stark von der Herstellungsmethode abhängig [105]. Außerdem ist die Methode nur für isotrope Materialien mit richtungsunabhängiger Wärmeleitfähigkeit empfohlen [106].

In einem Bericht der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig von 2011 wird für das **transiente Wärmebrückenverfahren** ein Messbereich von 0,001 bis 1000 W/mK angegeben, jedoch liegt die Messgenauigkeit im Bereich von 0,05 bis 4 W/mK bei $\pm 5\%$, zwischen 4 und 30 W/mK liegt diese bei $\pm 10\%$ [106]. Die Methode ist damit eher für Proben mit geringer Wärmeleitfähigkeit geeignet.

Der schematische Aufbau der **Laser-Flash-Analyse** kann Abbildung 23 entnommen werden. Eine Laser- oder Blitzlichtquelle erzeugt dabei ein kurzes Signal (< 1 ms), das von der Probe

absorbiert wird [102]. Der Impuls erzeugt auf der anderen Seite der Probe ein Temperatursignal, welches von Sensoren erfasst wird. Dabei wird die Temperaturleitfähigkeit aus dem Sensorsignal bestimmt. Der Messbereich der Temperaturleitfähigkeit liegt laut DIN EN ISO 22007-5 zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für die Laser-Flash-Methode. Mit Hilfe der Temperaturleitfähigkeit a , der Wärmekapazität c_p und der Dichte ρ der Probe kann anschließend die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden zu:

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho \quad (6)$$

Epoxidharze weisen eine Temperaturleitfähigkeit von ca. $12 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ auf und fallen damit in den unteren Messbereich der Analysemethode [15]. Der Standard erwähnt explizit, dass sie für Kunststoffe in festem Zustand sowie für Verbundwerkstoffe angewendet werden kann. Zur Messung der Eigenschaften in Faserrichtung sowie transversal, also quer zur Faserrichtung, werden von den Herstellern meist spezielle Vorrichtungen mitgeliefert [107]. Der Vorteil der Laser-Flash-Methode liegt insbesondere in der einfachen Anwendbarkeit und im großen Messbereich. Das Verfahren wird von Rolfes als das am häufigsten genutzte zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Polymeren genannt [52].

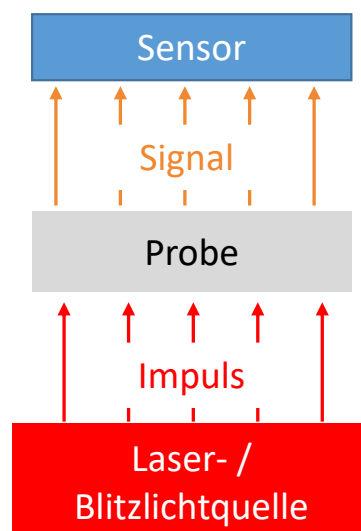


Abbildung 23: Schematischer Aufbau der Laser-Flash-Analyse.

Die Einsatzbereiche der verschiedenen Messmethoden sind Abbildung 24 dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine Übersicht des Analysegerätebauers NETZSCH Gerätebau GmbH. Analysemethoden, die unter die Kategorien Wärmebrückenverfahren und Plattenmethoden fallen, eignen sich zur Messung von gering wärmeleitfähigen Materialien wie Polymerschäumen, Dämmstoffen und Polymeren. Heizdrahtmethoden oder die Laser-Flash-Analyse eignen sich auch für Polymere, aber besonders auch für Materialien mit hoher Wärmeleitfähigkeit wie Metalle. Wie oben bereits erwähnt lassen sich beispielsweise mit dem Wärmebrückenverfahren auch Wärmeleitfähigkeiten bis 1000 W/mK messen, bereits bei geringen Wärmeleitfähigkeiten >4 W/mK nimmt die Genauigkeit jedoch rapide ab [106]. Der Hersteller Linseis gibt für seine Geräte, die das Wärmebrückenverfahren nutzen, eine Messungenauigkeit von ± 3 % bis 8 W/mK an, darüber ± 5 % und über 30 W/mK ± 10 % [108]. Der niederländische Hersteller Hukseflux Thermal Sensors gibt für eine Probe von 1 mm Dicke und einer Wärmeleitfähigkeit > 2 W/mK bereits eine Messungenauigkeit von ± 14 % an, darunter liegt diese bei ± 3 % [109].

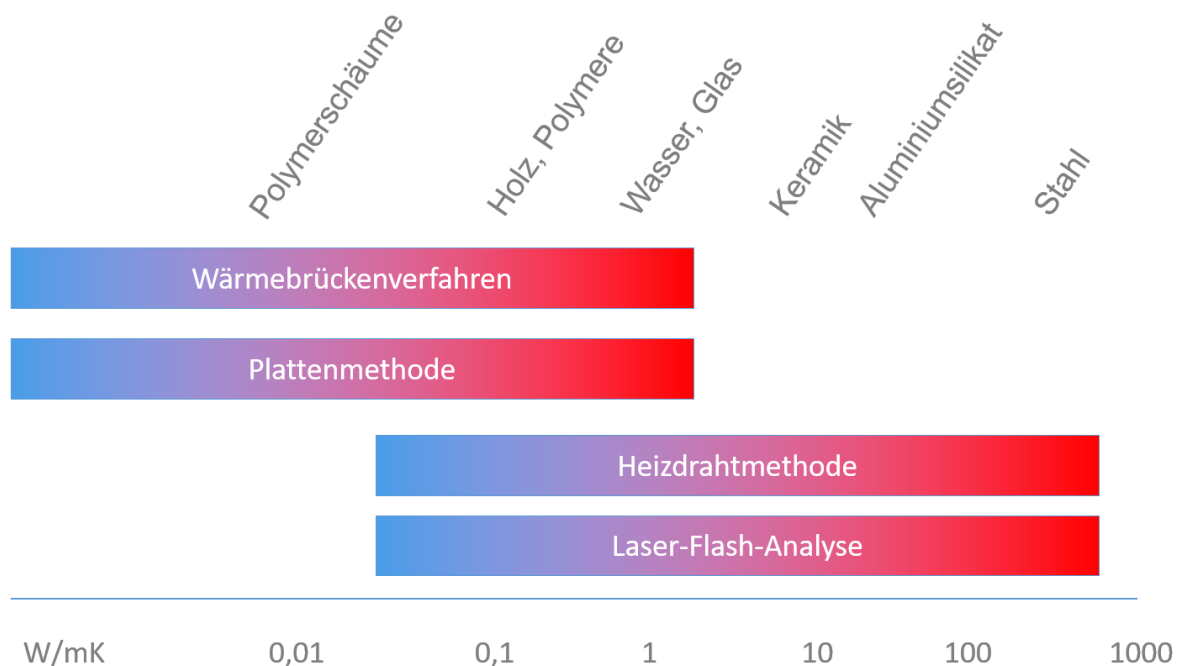


Abbildung 24: Einsatzbereiche verschiedener Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in Anlehnung an [110].

2.6 Finite-Elemente-Analyse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen

Die Finite-Elemente-Methode wurde bereits von einigen Forschern zur Simulation des mechanischen Verhaltens von Faserverbundwerkstoffen genutzt [92, 111, 112]. Bisher beschäftigten sich allerdings nur wenige Publikationen mit der Wärmeleitfähigkeit von CFK [52, 113]. Für die Finite-Elemente-Analyse ist vor allem die transversale Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe interessant. In Faserrichtung lässt sich die Mischungsregel anwenden, so dass bei Kenntnis der Faserleitfähigkeit keine komplexen Berechnungen notwendig sind [114].

Am Anfang steht dabei die Entwicklung eines repräsentativen Volumenelements (RVE). Dieses sollte eine repräsentative Verteilung der Kohlenstofffaserquerschnitte in der Ebene ermöglichen. Dabei kann zwischen mikroskaligen, mesoskaligen und makroskaligen Modellen unterschieden werden [112]. Mikroskalige Modelle betrachten eine Einzelzelle oder gehen davon aus, dass das Volumenelement aus identischen Einzelzellen aufgebaut ist, wodurch sich eine sehr geordnete Struktur ergibt. Die Einzelzellen können dabei beispielsweise eine quadratische oder hexagonale Verteilung wie in Abbildung 25 dargestellt aufweisen [115, 116]. Makroskalige Modelle ermöglichen hingegen auch statistische Verteilungen.

Erste Ansätze zur Sicherstellung und zum Einfluss einer statistischen Verteilung der Fasern wurden bereits in den 90er Jahren von Grove und Guild vorgestellt [117, 118]. Hierbei konnte bereits gezeigt werden, dass die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten bei einer statistischen Verteilung signifikant von denen einer quadratischen oder hexagonalen Verteilung abweichen. Die meisten Veröffentlichungen zum Einfluss der Verteilung der Fasern beschäftigen sich jedoch mit den mechanischen Eigenschaften [119 bis 121].

Eine Möglichkeit zur Generierung eines repräsentativen Volumenelements besteht darin, die Koordinaten der Fasermittelpunkte zufällig zu generieren [122]. Bei diesem als random sequential adsorption (RSA) bezeichneten Modell ist der Faservolumengehalt jedoch statistisch bedingt auf ca. 55 Vol.-% beschränkt [111]. Zur Erhöhung des Faservolumengehalts sind deshalb Schüttel-Algorithmen notwendig, die die Abstände zwischen den bereits generierten Fasern verringern und somit Platz für die Generierung neuer Fasern schaffen [123]. Romanov et al. validierten das Modell nach ausführlichen statistischen Analysen [119].

Eine Herausforderung stellt bisher die Bestimmung der benötigten Parameter für die Finite-Elemente-Analyse dar. Die Wärmeleitfähigkeit der Polymermatrix kann in der Regel sehr einfach bestimmt werden. Wie jedoch im entsprechenden Abschnitt 2.3.4 dargestellt, existiert bisher kein Verfahren zur direkten Messung der transversalen Wärmeleitfähigkeit einzelner Fasern. Auch die Einschätzungen der transversalen Wärmeleitfähigkeit gehen in den vorhandenen Publikationen weit auseinander und liegen zwischen 1,256 und 3 W/mK [10, 52, 57]. Ein Wärmewiderstand zwischen Kohlenstofffasern und Epoxidmatrix kann wie von Hasselmann gezeigt dagegen vernachlässigt werden [92, 124, 125].

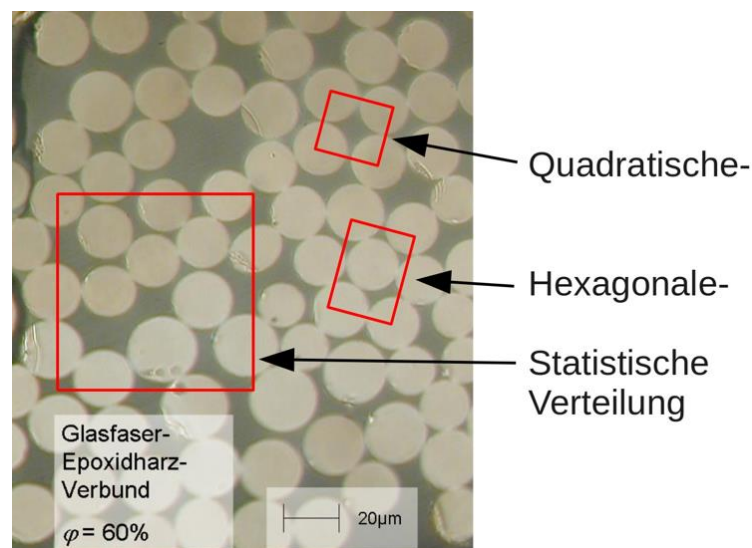


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Ableitung eines repräsentativen Volumenelements aus dem Schliffbild eines Faserverbundkunststoffs [126].

2.7 Zusammenfassung und Evaluation

Aus der Literatur ist folgendes über die Wärmeleitfähigkeit in CFK bekannt:

- Amorphe Werkstoffe wie Epoxidharze weisen eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit als kristalline Materialien auf. In kristallinen Materialien wie Graphit und Kohlenstofffasern kann ein gerichteter Wärmetransport erfolgen.
- Es wurden verschiedene Ansätze zur Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von **Epoxidharzen**, beispielsweise zwischen Netzwerkdicke und Wärmeleitfähigkeit untersucht. Dabei wurde die Netzwerkdicke variiert, indem der Härteranteil

reduziert wurde. Es konnte jedoch nur eine sehr schwache Korrelation zwischen Netzwerkdichte und Wärmeleitfähigkeit festgestellt werden.

- Die **Herstellungstemperatur von Kohlenstofffasern** beeinflusst wesentlich deren Eigenschaften. Eine erhöhte Herstellungstemperatur führt zu einem Wachstum und einer Ausrichtung der graphitischen Schichten in Faserrichtung. In der Literatur wurde bereits der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften einzelner Fasern untersucht. Der Einfluss verschiedener Kohlenstofffaser-Typen auf die Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen, transversal zur Faser sowie in Faserrichtung, ist jedoch noch weitgehend unbekannt.
- Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass die **Beschichtung von Kohlenstofffasern** mit Metallen zu einer signifikanten Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen in Faserrichtung um bis zu 333 % führt. Es wurden bisher lediglich Faserverbundwerkstoffe mit niedrigen Faservolumengehalten (<30 Vol.-%) und hohen Metallanteilen untersucht. Für strukturelle Anwendungen sind jedoch höhere Faservolumengehalte unabdingbar.
- Der Einfluss verschiedener Füllstoffe auf die Wärmeleitfähigkeit von Kompositen mit Epoxidharz wurde in der Literatur bereits ausführlich untersucht. Dabei konnten insbesondere in Kompositen mit kohlenstoffbasierten Füllstoffen wie Graphit hohe Wärmeleitfähigkeiten gemessen werden.
- Es konnten lediglich zwei Veröffentlichungen identifiziert werden, die sich mit dem Einfluss einer **Modifizierung der Matrix mit Füllstoffen** auf die Wärmeleitfähigkeit von **CFK** beschäftigen. In einer der Publikationen wurden relativ geringe Gehalte von Diamant-Pulver verwendet, wobei mit 14 Vol.-% Diamantpulver eine Steigerung der transversalen Wärmeleitfähigkeit um 230 % gemessen wurde [113]. In der zweiten Veröffentlichung sank die Wärmeleitfähigkeit durch die Zugabe von Bornitrid sogar leicht ab [4]. In beiden Publikationen wurden sehr rudimentäre Herstellungsverfahren genutzt, es fand auch keine Untersuchung von Filtrationseffekten statt.

- Für den in dieser Arbeit relevanten Wertebereich der Wärmeleitfähigkeit scheint nach der Auswertung der Literatur die **Laser-Flash-Methode** am besten geeignet. Diese ermöglicht Messungen mit geringer Toleranz für die zu erwartenden Wärmeleitfähigkeiten und außerdem eine einfache und flexible Messung sowohl in Faserrichtung als auch transversal zur Faser.
- Es konnten keine Publikationen identifiziert werden, die sich mit dem **mechanischen Verhalten** von Faserverbundwerkstoffen aus metallbeschichteten Fasern beschäftigen. Auch konnten keine Veröffentlichungen über das mechanische Verhalten von faserverstärkten Epoxidharzen, bei denen die Matrix mit Partikelanteilen > 5 Vol.-% modifiziert wurden, gefunden werden.

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die wesentlichen Einflussparameter auf die Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen auf Basis von Kohlenstofffasern und Epoxidharzen zu analysieren und deren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen. Mit Hilfe geeigneter Modifikationen der Matrix oder der Fasern soll dann eine Verdopplung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem unmodifizierten Verbundwerkstoff erreicht werden.

Das Vorgehen in dieser Arbeit ist in Abbildung 26 grafisch dargestellt. Zunächst soll der Einfluss der Netzwerkdicke anhand eines Modellsystems mit Novolac untersucht werden. Daraufhin wird der Einfluss von Graphit auf die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Füllstoffanteils analysiert. Diese Daten fließen dann in eine Finite-Elemente-Analyse zur Simulation der transversalen Wärmeleitfähigkeit im Faserverbundwerkstoff aus (graphitmodifizierter) Epoxidharzmatrix und Kohlenstofffasern in Abhängigkeit des Faservolumengehalts.

Im Anschluss wird die Wärmeleitfähigkeit des Faserverbunds sowohl transversal als auch in Faserrichtung untersucht. Hierzu wird zunächst der Einfluss des Kohlenstofffasertyps analysiert. Dabei beeinflusst die Herstellungstemperatur der Fasern die Größe und Ausrichtung der Lamellen, was in unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften sowie unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit resultiert. Anschließend wird die Epoxidharzmatrix mit Graphit modifiziert und die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von dem Füllstoffanteil analysiert. Im nächsten Schritt wird der Einfluss von nickel- und kupferbeschichteten Kohlenstofffasern auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht. Dazu wird Faserverbundwerkstoff aus kupferbeschichteten Fasern und graphitmodifizierter Matrix hinsichtlich seiner Wärmeleitfähigkeit evaluiert. Neben der Wärmeleitfähigkeit transversal sowie in Faserrichtung werden auch wichtige mechanische Eigenschaften, vor allem das bruchmechanische Verhalten, sowie die für die industrielle Praxis relevanten Biegeeigenschaften näher beleuchtet.

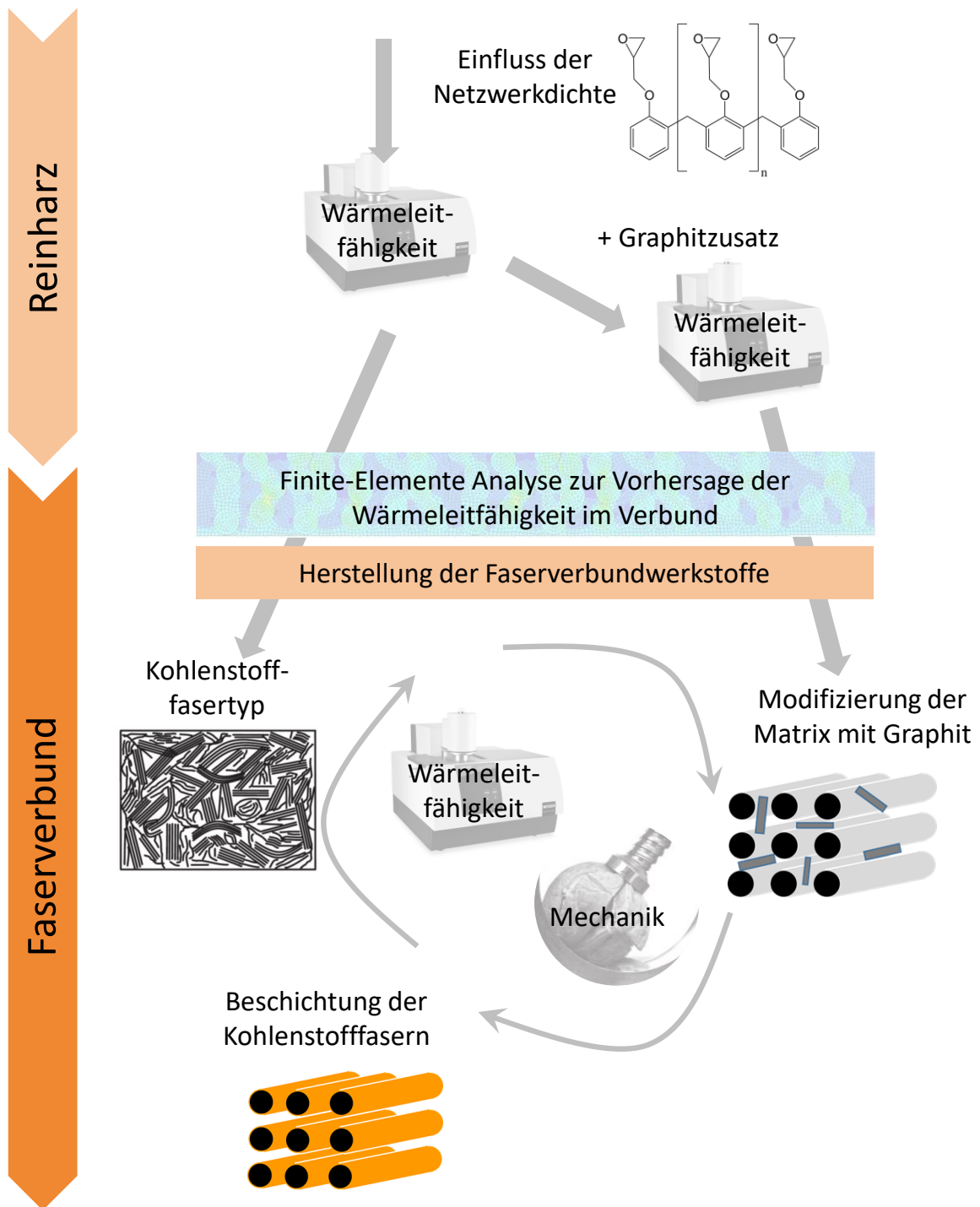


Abbildung 26: Graphische Darstellung der Vorgehensweise der vorliegenden Arbeit.

4 Materialien

4.1 Epoxidharze und Härter

Die Versuche zur Wärmeleitfähigkeit der graphitmodifizierten Epoxidharze und der Faserverbundwerkstoffe wurden mit dem vierfunktionellen Epoxidharz Tetraglycidylmethylenedianilin (TGMDA, Epikote^{T.M.} Resin 496, Hexion Speciality Chemicals, Columbus, USA) durchgeführt. Das Harz weist eine chemische Struktur entsprechend Abbildung 27 auf. Es kommt in zahlreichen Prepregsystemen für Luftfahrtanwendungen der Firma Hexcel (Stamford, USA) zum Einsatz, unter anderem aufgrund der hohen Funktionalität und damit einhergehend mit einer hohen thermischen Stabilität der damit hergestellten Faserverbundbauteile [127]. Für die Untersuchungen zum Einfluss des Harzsystems auf die Wärmeleitfähigkeit wurden außerdem Novolac-Harze stark unterschiedlicher Funktionalität ausgewählt. Die wichtigsten Eigenschaften der Harzsysteme sind Tabelle 3 zu entnehmen. Die chemische Struktur der Novolac-Harze ist in Abbildung 28 zu sehen. Dabei variiert die Länge n des mittleren Segments, wodurch sich die Funktionalität des Harzes erhöht.

Als Härter wurde Diethylmethylenbenzoldiamin (DETDA, XB 3473, Huntsman, The Woodlands, USA) mit einem Wasserstoffäquivalent von 43 g/eq genutzt.

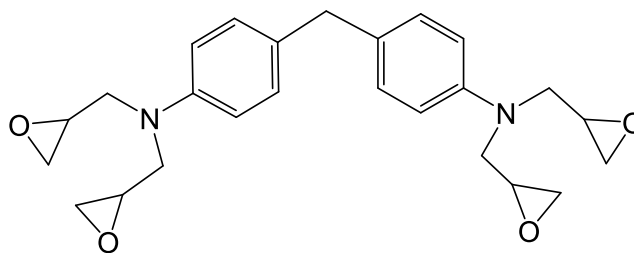


Abbildung 27: Chemische Struktur des verwendeten Epoxidharzes TGMDA.

Tabelle 3: Eigenschaften der verwendeten Harzsysteme.

Handelsname	Chem. Bezeichnung	Hersteller	Funktionalität	Mittl. Molekulargewicht	Quelle
g/mol					
Epikote™ 496	TGMDA	Hexion Inc.	4	422	[128]
D.E.R.™ 354	Novolac	Dow Chemical Company	2,2	367,4	[129]
D.E.N.™ 425	Novolac	Dow Chemical Company	2,5	422,5	[129]
D.E.N.™ 431	Novolac	Dow Chemical Company	2,8	481,6	[129]
D.E.N.™ 438	Novolac	Dow Chemical Company	3,6	633,6	[129]
D.E.N.™ 439	Novolac	Dow Chemical Company	3,8	725,8	[129]
D.E.N.™ 440	Novolac	Dow Chemical Company	4,4	822,8	[129]

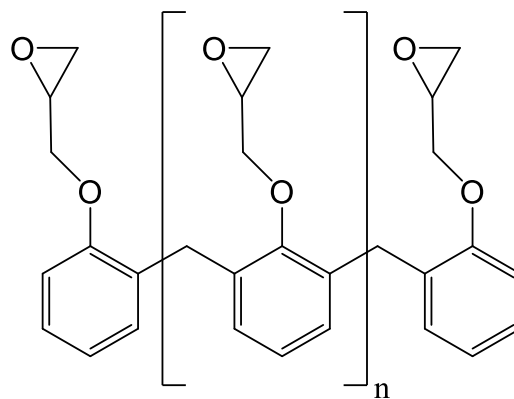


Abbildung 28: Struktur von Novolac-Harzen, unterschiedliche Funktionalitäten und Molekulargewichte entstehen durch unterschiedliche Anzahl n des mittleren Segments.

4.2 Füllstoffe

Als leitfähiger Füllstoff kam synthetisches Graphit (Imerys Graphite & Carbon, Bodio, Schweiz) zum Einsatz. Dieses weist einen geringen Aschegehalt von $< 6 \%$ auf. Die Rohdichte liegt bei $2,1 \text{ g/cm}^3$. Die wichtigsten Eigenschaften der plättchenförmigen Graphitpartikel können Tabelle 4 entnommen werden [130]. Die Partikel sind mit einer lateralen Ausbreitung von $\sim 4 \mu\text{m}$ deutlich kleiner als der Durchmesser der Kohlenstofffaser, deren Durchmesser ca. $7 \mu\text{m}$ beträgt.

Tabelle 4: Eigenschaften des verwendeten Graphit gemäß Datenblatt des Herstellers.

Hersteller	Handels- bezeichnung	Dichte	Laterale Ausbreitung		Ober- fläche	Quelle
			D90	D50		
		g/cm^3	μm	μm	m^2/g	
Imerys Graphite & Carbon	KS6	2,1	6	~ 4	26	[130]

4.3 Fasern

Als Verstärkungselement des Verbundwerkstoffs kamen in der vorliegenden Untersuchung verschiedene Kohlenstofffasern zum Einsatz. Bei dem Precursor handelte es sich jeweils um Polyacrylonitril (PAN). Tabelle 5 ist zu entnehmen, dass sich die Fasern mit den Bezeichnungen HTS40 (Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal, Deutschland), A49 (DowAksa, Marietta, USA), IMS65 sowie HR40 (Mitsubishi Chemical Europe GmbH, Düsseldorf, Deutschland) vor allem im Modul unterscheiden. Dieses resultiert aus den unterschiedlichen Herstellungstemperaturen. Wie im Stand der Technik dargestellt wurde, unterscheidet sich auch die Morphologie der Kohlenstofffasern stark.

Außerdem wurden metallbeschichtete Fasern von TohoTenax und der Inca-Fiber GmbH (Chemnitz, Deutschland) verwendet. Die Dicke der Nickelbeschichtung liegt dabei bei $0,25 \mu\text{m}$, die der Kupferbeschichtung bei $0,75 \mu\text{m}$. Die Fasern wurden mittels galvanischer Methoden beschichtet. Bei der Grundfaser der nickelbeschichteten Faser handelte es sich um die HTS40.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, sinkt durch die Nickelbeschichtung das Modul nur leicht, es ist jedoch eine signifikante Abnahme der Festigkeit festzustellen. Inca-Fiber verwendet als Grundfaser für die Kupferbeschichtung die Grafil 34-700 (Grafil Inc., Sacramento, CA, USA), welche mit 234 GPa ein sehr ähnliches Zugmodul wie der Typ HTS40 aufweist.

Tabelle 5: Die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Kohlenstofffasern in der Übersicht. Die angegebenen Werte sind den Datenblättern der Hersteller entnommen.

Hersteller	Handels- bezeichnung	Dichte	Zug- festigkeit	Zug- modul	Beschichtung	Quelle
		g/cm ³	MPa	GPa		
TohoTenax	HTS40	1,76	4400	240	-	[131]
DowAksa	A49	1,79	4900	250	-	[132]
TohoTenax	IMS65	1,78	6000	290	-	[131]
Mitsubishi	Pyrofil HR40	1,82	4610	390	-	[133]
TohoTenax	HTS40 + NC	2,70	2900	230	Nickel	[131]
Inca-Fiber	Grafil 34700CU	-	-	-	Kupfer	

5 Experimentelle Methoden

5.1 Dispergierung der Füllstoffe im Harzsystem

Zur Herstellung der gefüllten Harzmatrizen mit unterschiedlichen Gehalten der beiden Füllstoffe wurde das Harzsystem im Umluftofen (Mettler UE-400, Mettler, Schwabach, Deutschland) auf 50 °C erwärmt und mit Hilfe eines Labormischers (Dissolver Thierry PG001, Thierry GmbH, Stuttgart, Deutschland) bei niedriger Drehzahl von 200 U/min grob dispergiert. Um eine möglichst optimale Dispergierung der Füllstoffe sowie das Aufbrechen möglicher verbleibender Agglomerate zu realisieren, wurden die Mischungen auf einem Dreiwalzwerk (EXAKT 80E, Exakt, Norderstedt, Deutschland) dispergiert. Die Prozessparameter sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Um den Einfluss des Dreiwalzwerks auf die Partikelgröße zu untersuchen, wurde die Partikelgrößenverteilung des Graphits vor und nach der Verarbeitung untersucht. Hierzu wurde die Harzmatrix in Aceton aufgelöst. Anschließend wurde das Graphit getrocknet und es wurden lasergranulometrische Messungen durchgeführt.

Tabelle 6: Prozessparameter des Dreiwalzwerks zur Dispergierung des Füllstoffs in der Harzmatrix.

Durchlauf	Spaltabstand 1	Spaltabstand 2	Drehzahl Abnehmerwalze
	μm	μm	U min^{-1}
1	60	30	110
2	20	10	110

5.2 Herstellung der Prepregs

Im nächsten Schritt erfolgte die Imprägnierung der Kohlenstofffasern mit Hilfe der Prepreg-Anlage (EHA Composite Machinery, Dautphetal, Deutschland). Es handelt sich dabei um eine

Forschungsanlage, mit der eine Produktion im industrienahen Maßstab möglich ist. Dabei können bis zu 32 Rovings oder entsprechende textile Halbzeuge mit einer Breite von bis zu 30 cm imprägniert werden. Der wesentliche Teil der Anlage ist in Abbildung 29 gezeigt.

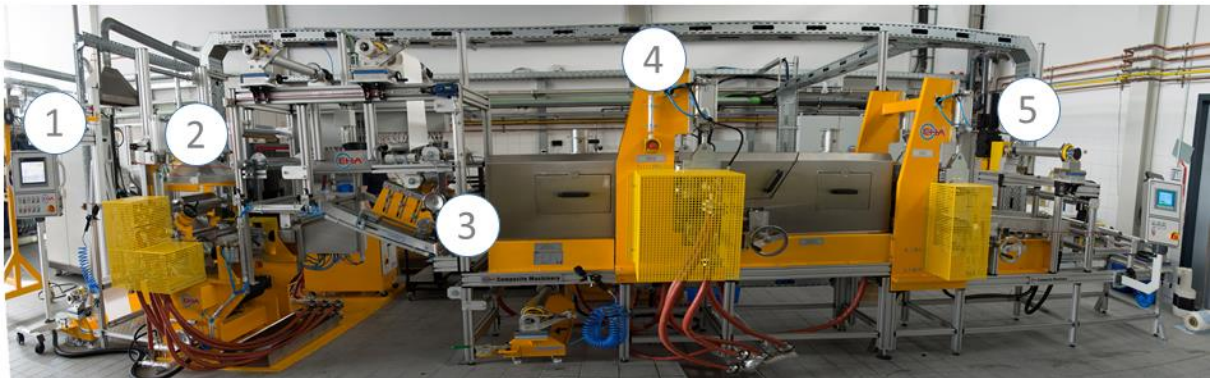


Abbildung 29: Prepreg-Anlage mit Möglichkeit zur Produktion von imprägnierten Fasern bis zu einer Breite von 30 cm [134].

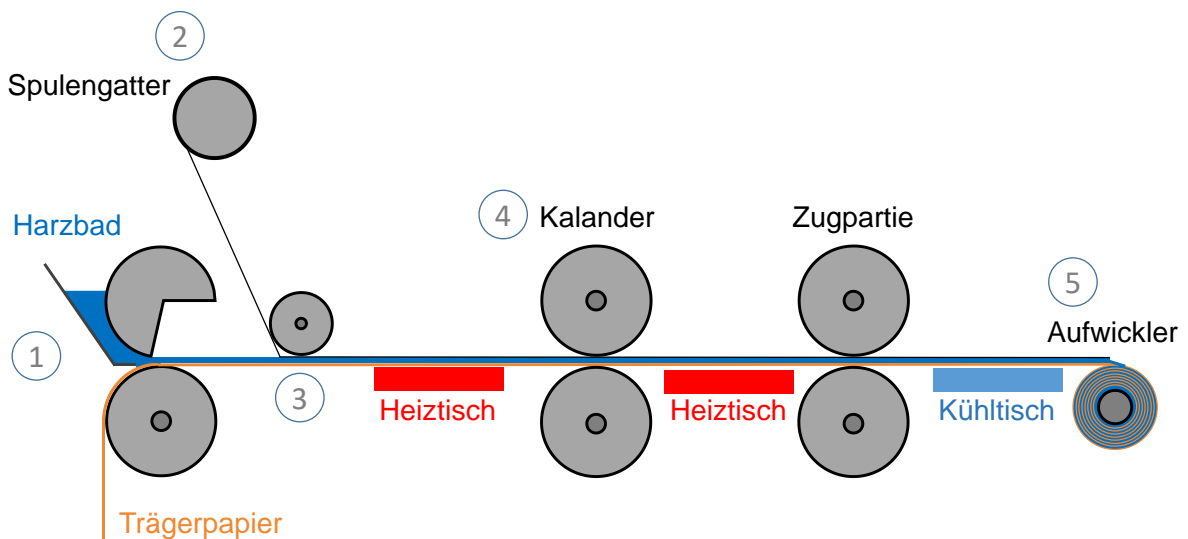


Abbildung 30: Schema der Anlage zur Faserimprägnierung.

Eine schematische Darstellung der Prepreganlage und ihrer wichtigsten Stationen zeigt Abbildung 30. Die Herstellung der Prepregs erfolgt dabei in folgenden Schritten:

1. Zunächst wird das Harzsystem in einen beheizbaren Vorratsbehälter gegeben. Mit Hilfe des Kommarakels wird das Harz auf ein Trägerpapier aufgetragen, so dass ein

Film mit einer definierten Dicke entsteht. Die Dicke lässt sich durch den Spalt zwischen Kommarakel und darunter liegender Transportwalze einstellen.

2. Die Kohlenstofffasern werden von den Spulen gewickelt und durch einen Kamm geführt.
3. Trägerpapier, Harzfilm und Kohlenstofffasern werden zusammengeführt.
4. Der beheizbare Kalandersorgt für eine verbesserte Imprägnierung der Kohlenstofffasern mit dem Harz.
5. Prepreg und Trägerpapier werden aufgewickelt.

Die an der Maschine eingestellten Parameter können Tabelle 7 entnommen werden. Nach der Produktion der Prepregs wurden diese evakuiert und anschließend tiefgefroren, um eine Reaktion des Harzsystems zu vermeiden.

Tabelle 7: Verwendete Maschinenparameter zur Herstellung der Prepregs .

Anzahl Rovings	20
Trägerpapier	Mondi GL wh G02J1 (Mondi, Wien, Österreich)
Spalt am Kommarakel	Je nach zu erzielendem Flächengewicht zwischen 100 und 150 μm
Geschwindigkeit	1 m/min
Temperaturen an...	
Kommarakel	50 °C
Heiztischen vor und nach Kalanders	30 °C
Kühltisch nach Zugpartie	15 °C
Anpressdruck an...	
Kalanders	6 bar
Zugpartie	6 bar

5.3 Konsolidierung der Prepregs

Mit Hilfe des Handlaminierverfahrens wurden die imprägnierten Fasern im nächsten Schritt abgelegt und anschließend im Autoklav konsolidiert.

Dazu wurde eine polierte Stahlplatte zunächst mit Aceton gereinigt und anschließend mit Trennmittel behandelt. Dann wurden Stücke von 30 cm Länge von der Prepregrolle abgeschnitten. Die zur Erreichung der jeweiligen Laminatdicke benötigte Anzahl von Prepregsstücken wurde unidirektional auf einer Metallplatte aufgebracht. Dabei wurde jede einzelne Schicht mit Hilfe eines Kunststoffspachtel auf die darunter liegende Schicht gepresst, um Lufteinschlüsse zu reduzieren.

Auf den Prepregstapel wurde anschließend ein entsprechend großes Stück Abreißgewebe (95 g/m², R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch, Deutschland) sowie Teflon-Folie (ElringKlinger Kunststofftechnik GmbH, Bietigheim-Bissingen, Deutschland) gelegt. Darauf wurde optional ein Stück Saugvlies platziert. Dieses Vlies nahm Harz auf, welches während der Konsolidierung aus dem Prepregstapel gepresst wurde. Über die Dicke des Saugvlieses ließ sich der Faservolumengehalt einstellen. Mit Hilfe von Vakuumdichtband GS-43MR (Airtech, Differdange, Luxemburg) wurde ein Vakuumsack um die Stahlplatte gebaut. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 31 dargestellt.

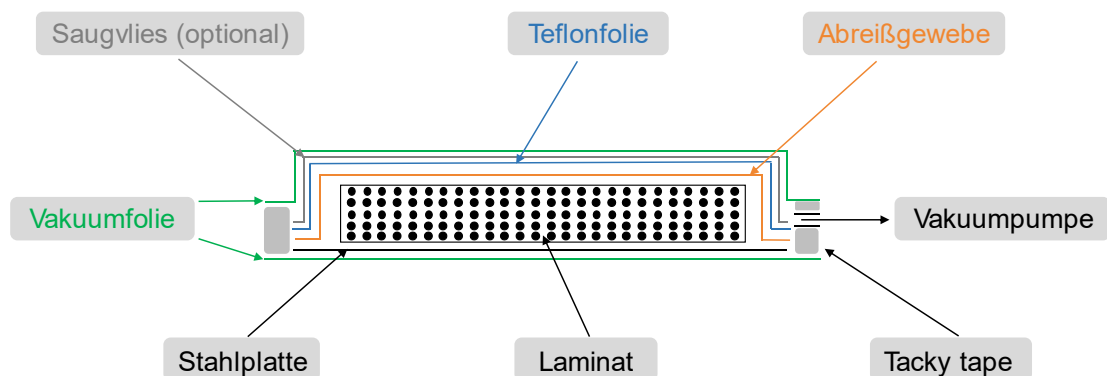


Abbildung 31: Schematischer Aufbau des Vakuumaufbaus.

Der Prepregstapel samt Vakuumsack wurde anschließend in einem Stahlrahmen platziert und mit einer Stahlplatte luftdicht verschlossen. Eine Aufnahme des Prepreg-Stapels in der Autoklav-Form ist Abbildung 32 links zu sehen. Die geschlossene Form mit den beiden Schläuchen

zur Erzeugung von Vakuum und Druck ist der rechten Bildhälfte zu entnehmen. Die geschlossene Form wurde in eine beheizbare hydraulische Presse (Typ LZT 110 L, Maschinenfabrik Langzauner GmbH, Lambrechten, Österreich) eingesetzt.

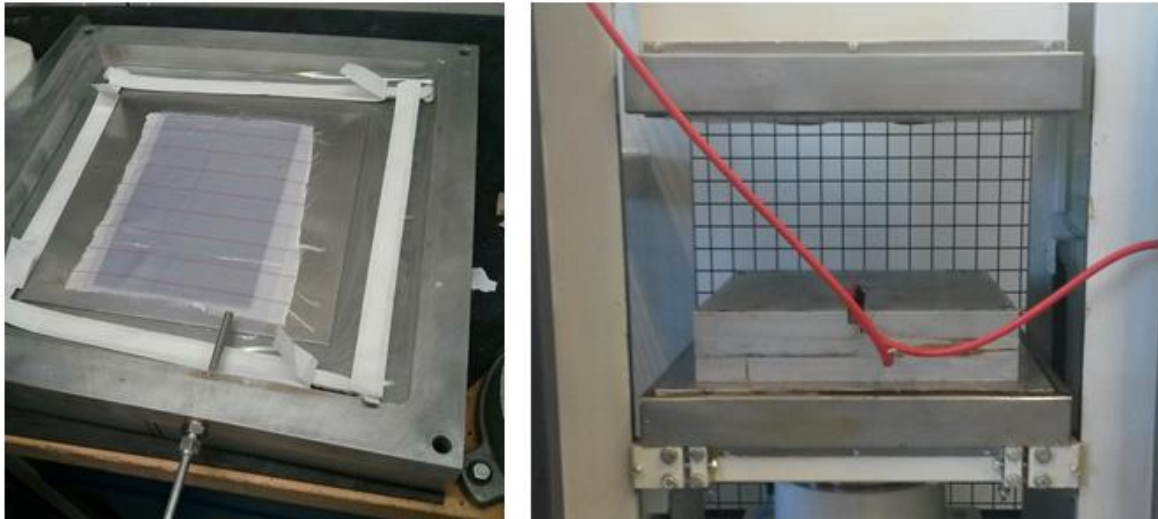


Abbildung 32: Links: Prepregstapel in Autoklav mit geöffneter Form mit Rohrstützen zum Anlegen des Vakuums (Abdeckung des Vakuumsacks fehlt), rechts: Autoklav-Form in beheizbarer Hydraulikpresse mit Schläuchen zum Anlegen von Vakuum und Druckluft.

Die Form wurde anschließend mit einem Temperatur- und Druckprogramm wie in Abbildung 33 dargestellt beaufschlagt. Dabei wurde während der gesamten Aushärtedauer Vakuum angelegt. Die Druckbeaufschlagung erfolgte erst nach ca. 40 min, da in vergleichbaren Versuchen in der Literatur damit die beste Laminatqualität erzeugt werden konnte [135].

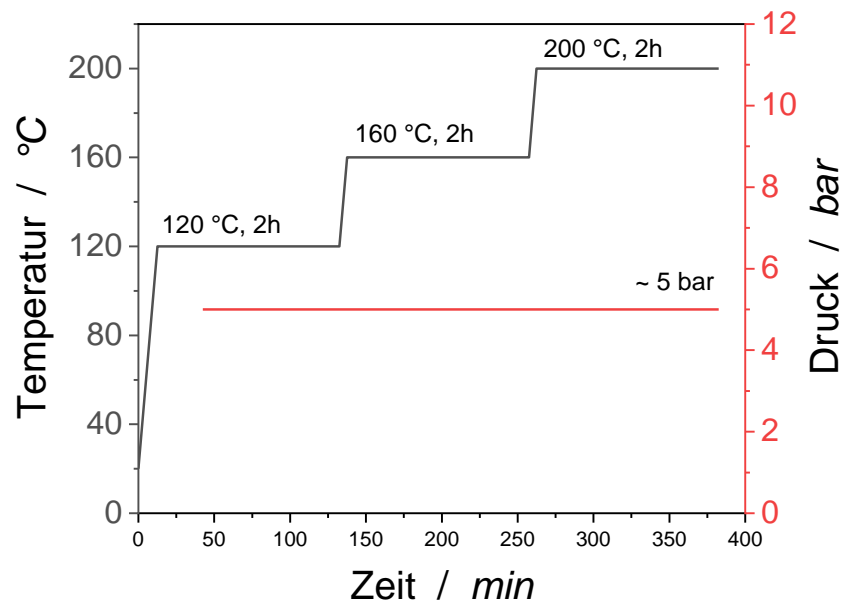


Abbildung 33: Temperatur- und Druckbeaufschlagung während der Konsolidierung des Prepreg-Stapels im Autoklav.

5.4 Probenpräparation

Die produzierten Lamine wurden mit einer Probenkreissäge des Typs Diadisc 6200 (Mutronic GmbH & Co KG, Rieden am Forggensee, Deutschland) mit einem Diamantsägeblatt hergestellt.

5.5 Laser-Flash-Analyse

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit Hilfe der Laser-Flash-Analyse (LFA) nach DIN EN ISO 22007-4 [136] bestimmt. Die Messung erfolgte mit einer LFA447 (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland). Es wurden pro Probe 5 Messungen mit einer Pause von mindestens 30 Sekunden zwischen einzelnen Messungen durchgeführt. Die Software wurde so eingestellt, dass sich die Messdauer automatisch anpasste, bis das Signal vollständig aufgenommen wurde. Zur Auswertung der Messkurven kam die Software Proteus Analysis (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) zum Einsatz. Diese führte mit Hilfe des hinterlegten Cape-Lehman Algorithmus eine Kurvenanpassung durch [137].

5.6 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung beruht auf dem Lichtstreuverhalten von Partikeln. Die Untersuchungen wurden durchgeführt in Wasser mit Hilfe des Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical GmbH, Kassel, Deutschland). Das Messprinzip beruht auf der Theorie nach Mie, dazu wurde ein komplexer Brechungsindex von Graphit von $n = 2.4168$ genutzt [138].

5.7 Bestimmung des Faservolumengehalts

Der Faservolumengehalt spielt eine sehr wichtige Rolle sowohl für die Wärmeleitfähigkeit der Materialien als auch für die mechanischen Eigenschaften. Aus diesem Grund wurden mehrere Methoden genutzt, um den Faservolumengehalt zweifelsfrei zu bestimmen. Altstädt schlägt in einem Buchbeitrag die Bestimmung mittels optischer Methoden, chemisches Auflösen der Matrix und über Veraschung vor [139]. Bisher wurde lediglich das Verfahren über chemisches Auflösen genormt, jedoch existiert ein Normenentwurf für die Bestimmung über die thermogravimetrische Analyse [140]. Dabei handelt es sich letztlich um eine Veraschungsmethode.

5.7.1 Bestimmung über thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung des Faservolumengehalts wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) mit Hilfe der TG 2019 F1 Libra (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) durchgeführt. Das Vorgehen wurde von Monkiewitsch ausführlich beschrieben und in einem Ringversuch mit anderen Instituten und Unternehmen validiert [140].

Zur Untersuchung wurden zunächst die verwendeten Fasern in der TGA für 2 Stunden bei 120 °C getrocknet. Dann wurden diese von 20 °C auf 800 °C bei einer Heizrate von 2 K/min unter einem Stickstoffzufluss von 85 ml/min erhitzt. Die Laminatproben sowie Referenzproben des Harzsystems wurden ebenso für 2 Stunden in der TGA getrocknet, dann auf 450 °C mit einer Heizrate von 10 K/min erhitzt, es folgte ein isothermer Schritt für 170 min bei 450 °C. Alle Proben wurden mit Handschuhen präpariert, um diese nicht zu verunreinigen.

Der Faservolumenanteil φ konnte dann bestimmt werden mit Hilfe der Formel:

$$\varphi = \frac{m_f}{\rho_f \cdot \left(\frac{m_f}{\rho_f} + \frac{m_{ges} - m_H}{\rho_h} \right)} \quad (7)$$

Dabei ist ρ_f die Dichte der Fasern, ρ_h die Dichte der Harzmatrix und m_{ges} die Gesamtmasse des untersuchten Probekörpers. Diese ergeben sich wiederum aus:

$$m_f = \frac{m_r - m_{A,R} \cdot m_g}{1 - m_{A,R}} \quad (8)$$

Hierbei stellt $m_{A,R}$ die Restmasse der oben genannten Referenzproben des Harzsystems dar.

5.7.2 Bestimmung mittels optischer Methoden

Für die quantitative Bildanalyse wurden zunächst Schliffbilder von Proben präpariert, die an unterschiedlichen Stellen aus den Faserverbundwerkstoffen entnommen wurden. Es wurde die Flächenmethode zur Bestimmung genutzt, welche ausführlich im Buchbeitrag von Altstädt beschrieben wird [141]. Unter Zuhilfenahme der Bildanalysesoftware ImageJ wurden jeweils drei Bilder mit einer Größe von 50-55 mm² untersucht, wobei bis zu 1000 Fasern gezählt wurden [142].

5.8 Bestimmung der Dichte

Die Dichte wurde mit Hilfe der Dichtewaage AG245 (Mettler-Toledo International Inc., Columbus, Ohio, USA) über das archimedische Prinzip bestimmt.

5.9 Optische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Mikroskopische Untersuchungen wurden durchgeführt an einem optischen Mikroskop (Zeiss Axioskop 2 MAT, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland). Schliffbilder wurden außerdem an einem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss 1530, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) untersucht. Die Proben wurden im Vorfeld der rasterelektronischen Aufnahmen mit Platin besputtert (Cressington Sputter Coater 208HR, Cressington Scientific Instruments Ltd., Watford, England).

5.10 Ermittlung der Bruchzähigkeit

Die Bruchzähigkeit des Harzsystems wurde nach ISO 13586 an CT-Prüfkörpern mit einer Dicke von 4 mm bestimmt. Die interlaminaire Risszähigkeit in Mode I wurde nach DIN EN 6033 und in Mode II nach DIN EN 6034 gemessen. Dabei kam eine Zwick 1455 Universalprüfmaschine (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) zum Einsatz. Gemessen wurde bei Normklima (23 °C, 50 % relative Luftfeuchte). Bei den Untersuchungen des Harzsystems wurde ein scharfer Anriss mit Hilfe einer Rasierklinge und eines Mini-Hammers vor der Prüfung eingebracht. Die Rissöffnung wurde mit einem Wegaufnehmer (MTS 632.29F-30, MTS Sensor GmbH & Co. KG, Lüdenscheid, Deutschland) gemessen.

5.11 Ermittlung der Biegeeigenschaften

Die Biegeeigenschaften des Harzsystems wurden nach DIN EN ISO 178 unter Verwendung einer Zwick 1455 Universalprüfmaschine (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) bestimmt. Die Biegeeigenschaften der faserverstärkten Materialien wurden an der gleichen Maschine nach DIN EN ISO 14125 bestimmt.

5.12 Simulation mit Abaqus

Für die simulativen Berechnungen wurde Abaqus (Dassault Systèmes, Vélizy-Villacoublay, Frankreich, Version 2017) genutzt. Für die Erstellung des repräsentativen Volumenelements (RVE) wurde ein Skript auf Basis von Python genutzt, welches die Fasern zufällig in der Ebene verteilt. Zur Erreichung hoher Faservolumenanteile wurde ein einfacher Shaking-Algorithmus genutzt, der die Faserquerschnitte zufällig nach unten und zu den Seiten verteilt. Die Größe des RVE betrug $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. Die Elementgröße wurde softwareseitig optimiert, die mittlere Elementgröße wurde mit $1 \mu\text{m}$ vorgegeben. Ein Konvergenztest mit einer mittleren Elementgröße von $0,5 \mu\text{m}$ ergab Abweichungen $< 1 \%$.

Als Last erfolgte vom unteren Teil des RVE ein Wärmeeintrag, oben ein Wärmeartrag (negativer Wärmestrom), damit sich ein Gleichgewichtszustand einstellen kann.

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ erfolgte dann mit Hilfe des Wärmestroms \dot{Q} , der Fläche A und der Temperaturdifferenz ΔT nach der Gleichung:

$$\lambda = \frac{\dot{Q}}{A \cdot \Delta T} \quad (9)$$

Die Temperaturdifferenz ΔT ergibt sich durch die mittleren Temperaturen an der Ober- bzw. Unterseite. Dabei wurde das arithmetische Mittel der Temperatur der Elemente an der Ober- bzw. Unterseite des RVE zu Grunde gelegt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Einfluss der Netzwerkichte auf die Wärmeleitfähigkeit von Epoxidharzen

Bisher wurden in der Literatur verschiedene Ansätze verfolgt, um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen Epoxidharz und Wärmeleitfähigkeit aufzuklären. Epoxidharze und Härter unterscheiden sich insbesondere durch das Molekulargewicht und die Funktionalität. Beide bestimmen die Netzwerkichte. Ein Ansatz in der Literatur bestand darin, den Anteil des Härters am Gesamtsystem zu variieren, so dass unterschiedliche Netzwerkichten erreicht werden konnten. Dieser Ansatz wurde beispielsweise durch Kanari et al. verfolgt. Durch die Reduzierung des Härteranteils sank in seinen Untersuchungen die Netzwerkichte von $2,3 \cdot 10^{21}$ Ketten/cm³ auf $1,7 \cdot 10^{21}$ Ketten/cm³ (-26 %), die Wärmeleitfähigkeit sank von 0,221 auf 0,207 W/mK (-6 %) [3]. Eine Standardabweichung wurde nicht angegeben.

Die Reduktion der Netzwerkichte durch Variation des Härteranteils ist experimentell einfach durchzuführen. Bei einer Reduktion des Härteranteils können jedoch Teile des Harzes nicht reagieren, da der entsprechende Reaktionspartner des Härters fehlt. Es ist damit fraglich, ob sich mit diesem Ansatz generelle Aussagen zum Einfluss der Netzwerkichte ableiten lassen. Harzsysteme unterscheiden sich aufgrund unterschiedlicher Funktionalität oder unterschiedlichem Molekulargewicht in ihrer Netzwerkichte, in der Regel reagieren Harz und Härter nahezu vollständig miteinander. Deshalb wurden in der vorliegenden Untersuchung Novolac-Harzsysteme analysiert, die eine identische chemische Zusammensetzung aufweisen, sich jedoch in der Funktionalität unterscheiden. Diese wurden stöchiometrisch gehärtet.

Wie Abbildung 34 zu entnehmen ist, liegt die Funktionalität der untersuchten Novolac-Harze zwischen 2,2 und 4,4. Die Harzsysteme weisen eine sehr ähnliche Wärmeleitfähigkeit auf, die zwischen $0,238 \pm 0,021$ W/mK und $0,210 \pm 0,012$ W/mK variiert. Die Standardabweichungen überschneiden sich jeweils, so dass kein funktionaler Zusammenhang festzustellen ist.

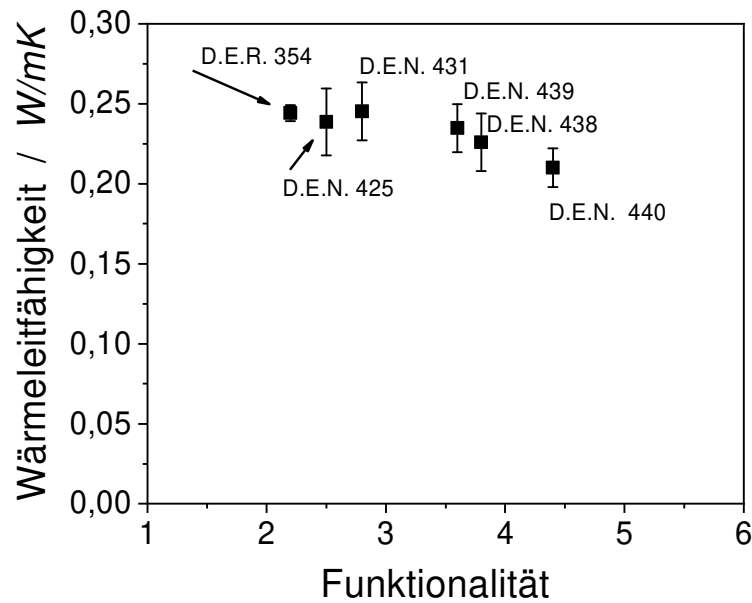


Abbildung 34: Einfluss der Funktionalität der ausgehärteten Novolac Harzsysteme auf deren Wärmeleitfähigkeit.

Mit der Funktionalität steigt jedoch auch das Molekulargewicht. Die prozentuale Zunahme des Molekulargewichts ist dabei größer als der Anstieg der Funktionalität. Mit Hilfe der Funktionalität und des Molekulargewichts lässt sich nach Murayama [143] das Molekulargewicht zwischen den Vernetzungspunkten M_c berechnen, welches sich reziprok zur Netzwerkdicke verhält:

$$M_c = \frac{M_R \cdot EEW_R + M_H \cdot EEW_H}{EEW_R + EEW_H} \quad (10)$$

Dabei sind M_R und M_H das Molekulargewicht von Harz und Härter, EEW_R und EEW_H deren Epoxid-Äquivalent-Gewicht. Das EEW ist dabei der Quotient aus Molekulargewicht und Funktionalität. Abbildung 35 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht zwischen den Vernetzungspunkten und der Wärmeleitfähigkeit. Es zeigt sich dabei, dass die Wärmeleitfähigkeit mit erhöhtem Molekulargewicht zwischen den Vernetzungspunkten tendenziell sinkt. Da sich die Standardabweichungen jedoch überschneiden, kann kein eindeutiger funktionaler Zusammenhang festgestellt werden.

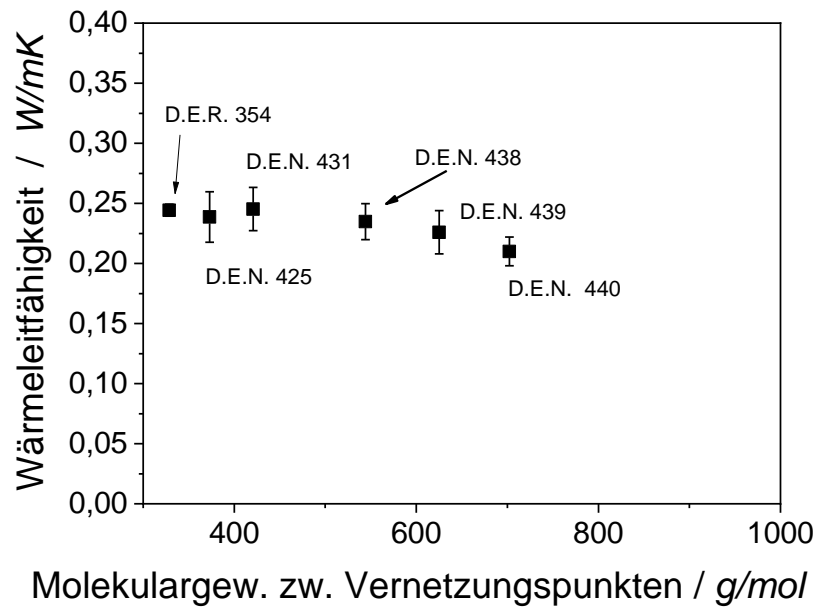


Abbildung 35: Einfluss des Molekulargewichts zwischen den Vernetzungspunkten auf die Wärmeleitfähigkeit.

Die Novolac-Harzsysteme dienten zur systematischen Untersuchung des Einflusses von Funktionalität und Molekulargewicht. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde das vierfunktionelle Harz TGMDA ausgewählt, das Molekulargewicht zwischen den Vernetzungspunkten beträgt hier 356 g/mol.

6.2 Einfluss des Graphits auf Epoxidharz / Graphit Komposite

6.2.1 Analyse der Partikelgrößenverteilung

Bei der Messung der Partikelgrößenverteilung des Graphits auf Basis der Lichtbeugung zeigt sich, dass das arithmetische Mittel der lateralen Ausbreitung bei etwa 3,8 μm liegt. Der Median (auch als D_{50} bezeichnet) liegt bei $\sim 3,4 \mu\text{m}$, 90 % der Partikel sind kleiner als 6,8 μm . Der wesentliche Teil (90 %) der Graphitpartikel haben eine laterale Ausbreitung von 2-7 μm .

Mit Hilfe der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen lässt sich näherungsweise die Dicke der Graphitschichten bestimmen. Dabei wurde in 40 Einzelmessungen eine Dicke der Graphitlagen von $68 \pm 31 \text{ nm}$ ermittelt, was gut mit den Ergebnissen von Zhou überein-

stimmt [144]. Damit ergibt sich ein Aspektverhältnis von ca. 50. Wie Abbildung 37 zu entnehmen ist, liegen die Partikel häufig jedoch auch in agglomerierter Form vor, so dass sich mehrschichtige Stapel ergeben.

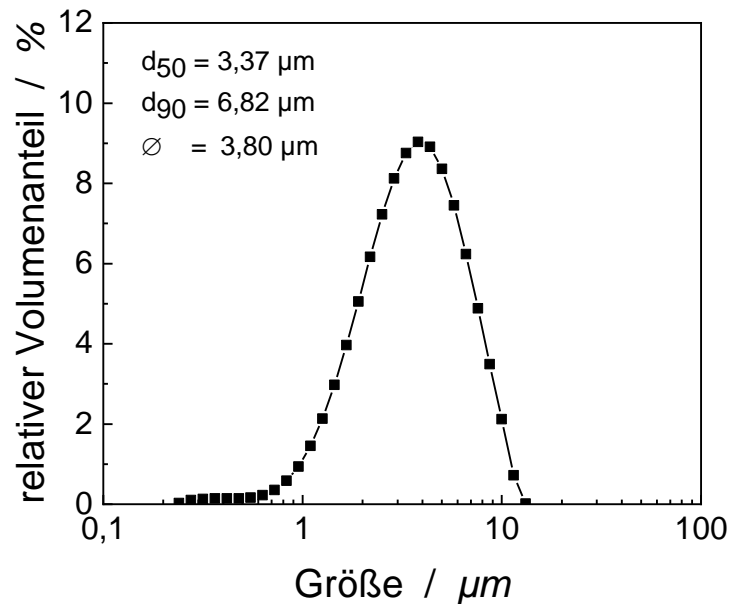


Abbildung 36: Größenverteilung der Graphitpartikel.

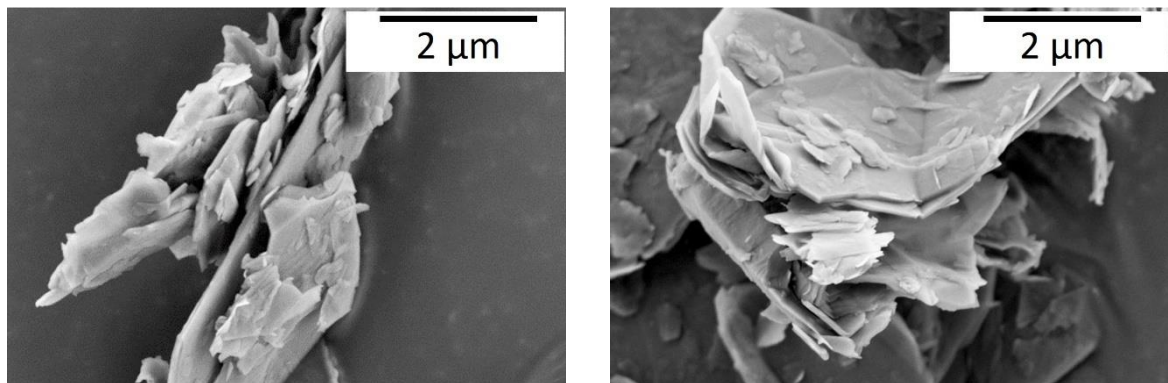


Abbildung 37: Agglomeration der Graphitpartikel im Rasterelektronenmikroskop.

6.2.2 Einfluss des Graphits auf die Wärmeleitfähigkeit

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass die Verwendung von Graphit eine sehr effiziente Möglichkeit zu einer Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von Epoxidharzen darstellt [145 bis 147]. Abbildung 38 zeigt den Einfluss von Graphit auf die Wärmeleitfähigkeit der Komposite aus Graphit und Epoxidharz. Dabei wurde das Graphit zunächst mit Hilfe eines Speedmixers

und anschließend im Dreizwalzwerk dispergiert. Es ist ein überproportionaler Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Füllgrad bis 15 Vol.-% Graphitanteil festzustellen. Allerdings konnte anschließend nur noch ein schwaches Wachstum mit einer Erhöhung des Graphitgehalts gemessen werden.

Bei den Proben konnte durch den Vergleich mit der Dichte der volumenmäßige Anteil der Lufteinschlüsse berechnet werden. Besonders hoch sind die Lufteinschlüsse mit 5,4 Vol.-% bei den Proben mit 20 Vol.-% Graphit. Mit steigendem Graphitgehalt steigt die Viskosität der Harzmischungen, dies erschwert die Herstellung porenfreier Proben. Lufteinschlüsse wirken isolierend und reduzieren somit die Wärmeleitfähigkeit. Abbildung 39 zeigt Aufnahmen der Composite aus Graphit und Epoxidharz im Rasterelektronenmikroskop nach der Dispergierung im Dreizwalzwerk. Im Vergleich mit Abbildung 37 ist auch zu erkennen, dass Agglomerate von Graphit aufgebrochen wurden.

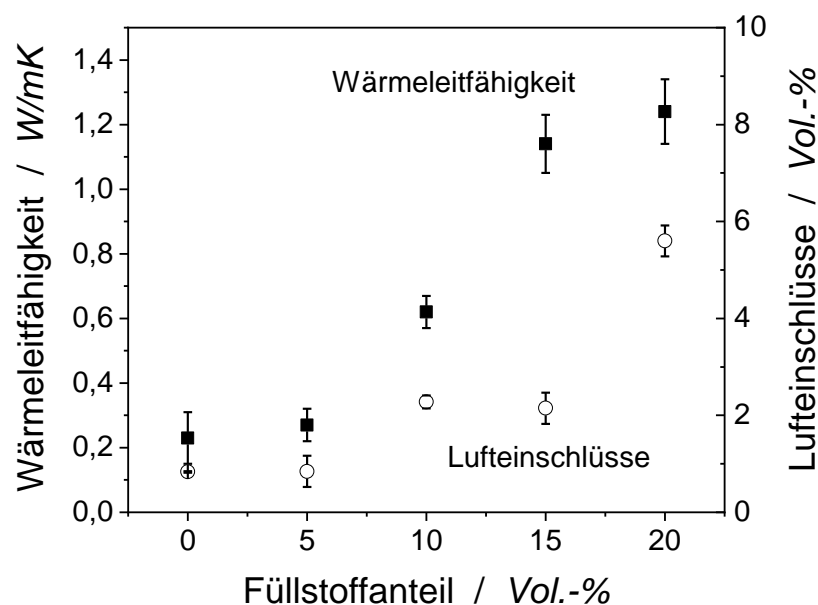


Abbildung 38: Wärmeleitfähigkeit und Lufteinschlüsse der Proben aus Epoxidharz und Graphit, Lufteinschlüsse wurden anhand der Dichte berechnet.

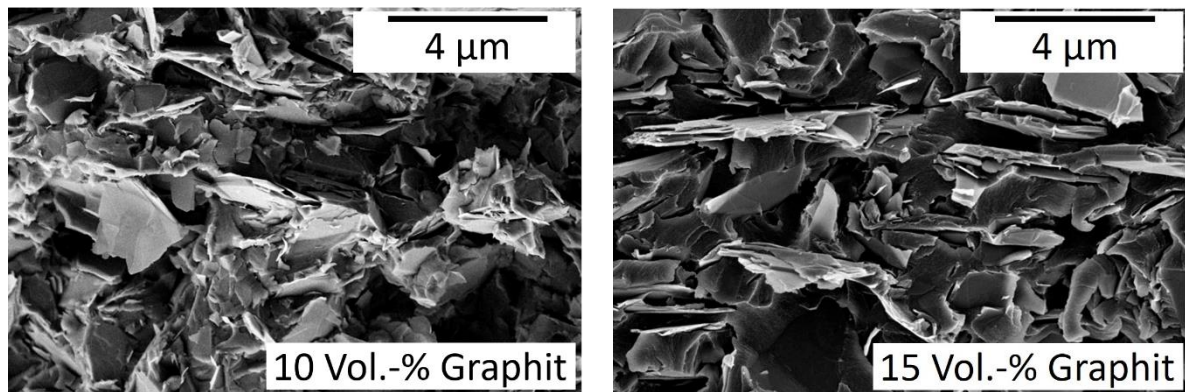


Abbildung 39: Aufnahmen der Komposite aus Graphit und Epoxidharz im Rasterelektronenmikroskop.

6.3 Einfluss der Kohlenstofffasern auf die Wärmeleitfähigkeit des Faserverbundwerkstoffs

Zunächst soll der Einfluss der Herstellungstemperatur und damit der lamellaren graphitischen Struktur der Kohlenstofffasern auf die Wärmeleitfähigkeit transversal und in Faserrichtung analysiert werden. Anschließend wird genauer auf die Eigenschaften der Faserverbundwerkstoffe eines Fasertyps von Toho Tenax eingegangen. Dieser Typ ist auch mit Metallbeschichtung kommerziell verfügbar, so dass in den darauffolgenden Kapiteln ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten von CFK mit beschichteter und unbeschichteter Faser möglich ist. Kohlenstofffasern sind meist mit einer epoxid- oder polyurethanbasierten Beschichtung (Schlichte) versehen, um die Verarbeitbarkeit und die Anbindung an die Polymermatrix zu verbessern [148]. Es ist bereits bekannt, dass die Funktionalisierung der Oberfläche von Füllstoffen einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit von Kompositen aus Epoxidharz und Bornitrid [149], Carbon Nanofibers [150] und Bornitrid Nanosheets [151] hat. Whetsell et al. untersuchten den Einfluss von zwei verschiedenen Schichten auf die Wärmeleitfähigkeit zweier Kohlenstofffasern mit unterschiedlichem Zugmodul. Der von ihnen gemessene Einfluss ist sehr gering und kann unter Berücksichtigung der Standardabweichung als Messfehler angesehen werden [152].

6.3.1 Einfluss verschiedener Fasertypen auf die Wärmeleitfähigkeit

Kohlenstofffasern bestehen aus einer Vielzahl von graphitischen Schichten, sogenannten Lamellen. Innerhalb einer graphitischen Schicht sind die Atome über kovalente Bindungen verbunden, zwischen den Lamellen herrschen Van-der-Waals-Kräfte. Kovalente Bindungen führen zu weitaus höheren Wärmeleitfähigkeiten, bei Graphit kann diese bis zu 2000 W/mK betragen [40]. Zwischen den Lagen beeinträchtigen die schwachen Van-der-Waals-Kräfte die Wärmeleitfähigkeit. Mit der Herstellungstemperatur der Kohlenstofffasern steigt die Orientierung der Graphitlamellen sowie deren laterale Ausbreitung. Dies führt zu einer Erhöhung des Zugmoduls. Es ist auch zu erwarten, dass die Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung sowie transversal vom lamellaren Aufbau beeinflusst wird. Bisher wurde in der Literatur jedoch lediglich die Wärmeleitfähigkeit einzelner Fasern in Faserrichtung untersucht. Die Messung der transversalen Wärmeleitfähigkeit scheiterte bisher an geeigneten Messmethoden. In Faserrichtung ist aufgrund des Lamellenwachstums und der Ausrichtung in Faserrichtung mit einer erhöhten Leitfähigkeit zu rechnen. Das Lamellenwachstum begünstigt die Wärmeleitfähigkeit in transversaler Richtung, mit der Ausrichtung der graphitischen Schichten in Faserrichtung ist jedoch mit einer Reduktion der transversalen Wärmeleitfähigkeit zu rechnen.

Abbildung 40 zeigt die transversale Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe in Abhängigkeit von Fasertyp und Faservolumengehalt. Die Faser HR40 mit einem Zugmodul von 395 GPa weist auch die höchste transversale Wärmeleitfähigkeit auf. Die beiden Fasertypen A49 und HTS40 weisen mit Zugmoduli von 239 bzw. 250 GPa lediglich geringfügige Unterschiede im Zugmodul und in der Wärmeleitfähigkeit auf. Es zeigt sich insgesamt der Trend, dass mit steigendem Zugmodul der Fasern auch eine Erhöhung der transversalen Wärmeleitfähigkeit einhergeht. Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert war dieses Verhalten nicht grundsätzlich zu erwarten; offensichtlich sind jedoch die Effekte des Lamellenwachstums größer als die der Ausrichtung der graphitischen Schicht, weshalb die Erhöhung der Herstellungstemperatur zu erhöhten transversalen Wärmeleitfähigkeiten führt.

Abbildung 41 zeigt Querschnittsaufnahmen der untersuchten Fasern im Rasterelektronenmikroskop. Andeutungsweise lassen sich hier gröbere Strukturen der Fasern mit höheren Zugmoduli erkennen, die auf größere graphitische Lamellen hindeuten.

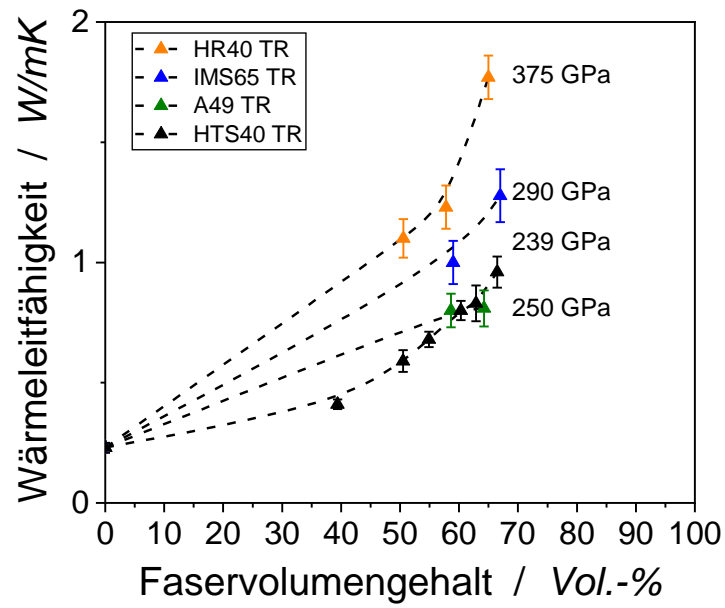


Abbildung 40: Wärmeleitfähigkeit in transversaler Richtung der Faserverbundwerkstoffe verschiedener Fasertypen.

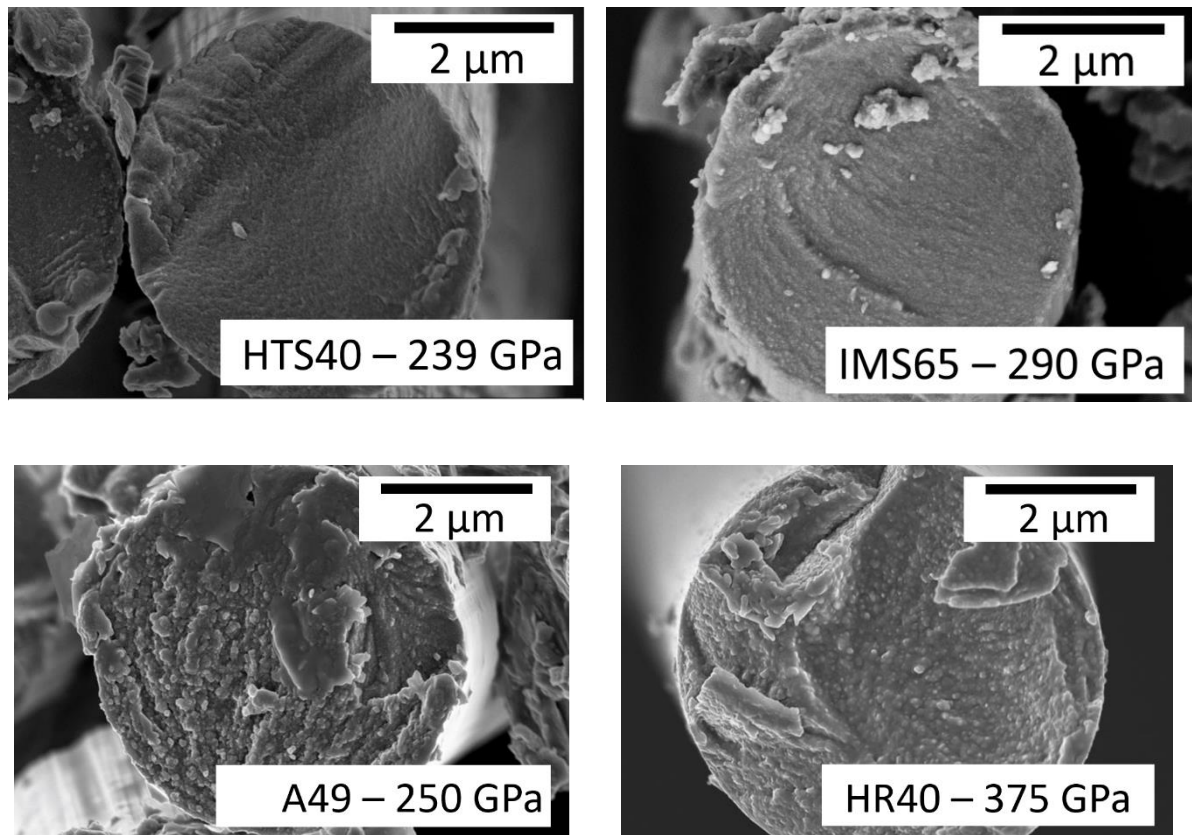


Abbildung 41: Querschnittsaufnahmen der verwendeten Kohlenstofffasern.

Durch ihren lamellaren Aufbau weisen Kohlenstofffasern ein stark richtungsabhängiges Verhalten auf. Die Wärmeleitfähigkeit ist aufgrund der Orientierung der Graphitlamellen in Faserrichtung weitaus höher als quer zur Faser. Dies wird auch beim Vergleich mit Abbildung 42 deutlich. Diese zeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung der hochmoduligen Kohlenstofffaser 46 W/mK bei einem Faservolumengehalt von 65 Vol.-% beträgt, in transversaler Richtung beträgt diese lediglich 1,8 W/mK. Außerdem zeigt sich hier ebenfalls ein deutlicher Einfluss der Herstellungstemperatur auf die Wärmeleitfähigkeit. Je höher das Zugmodul, welches sich aufgrund höherer Herstellungstemperaturen einstellt, desto größer ist die Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung. Die erhöhte Wärmeleitfähigkeit lässt sich mit dem Wachstum und der Ausrichtung der graphitischen Schichten der Kohlenstofffasern erklären. Abbildung 43 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kohlenstofffasern im Längsschnitt. Auch hier lässt sich die gröbere Struktur der hochmoduligen Fasern im Vergleich zu niedrigmoduligen erkennen, die auf größere graphitische Lamellen hindeutet.

Aus dem Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung und in transversaler Richtung lässt sich ein Anisotropiefaktor berechnen. Dieser beträgt $4,8 \pm 0,6$ für die Faser mit einem Zugmodul von 239 GPa und steigt dann auf $8,3 \pm 0,2$ (250 GPa) sowie $8,5 \pm 0,2$ (290 GPa) und $29,4 \pm 2,6$ (375 GPa) an. Je höher das Zugmodul, desto größer ist also die Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung im Vergleich zur transversalen Wärmeleitfähigkeit. Der Anstieg des Anisotropiefaktors mit steigendem Zugmodul ist mit der Ausrichtung der Lamellen zu erklären.

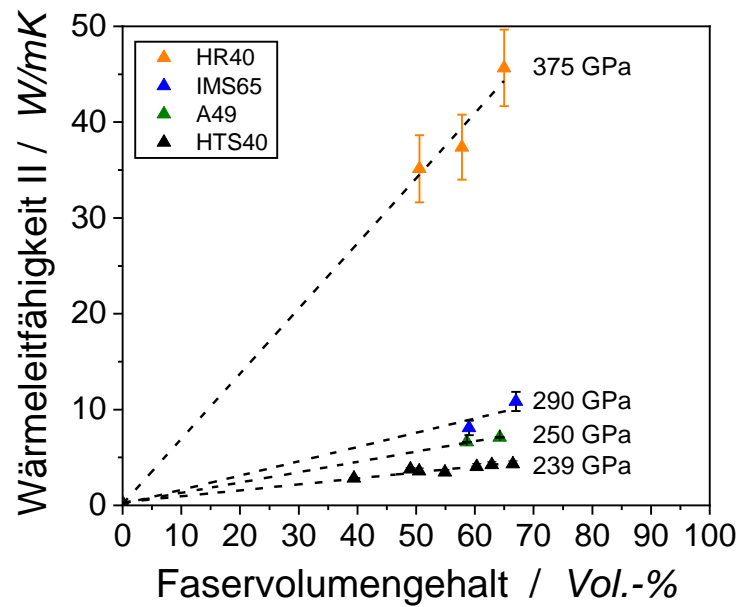


Abbildung 42: Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung der Faserverbundwerkstoffe verschiedener Fasertypen.

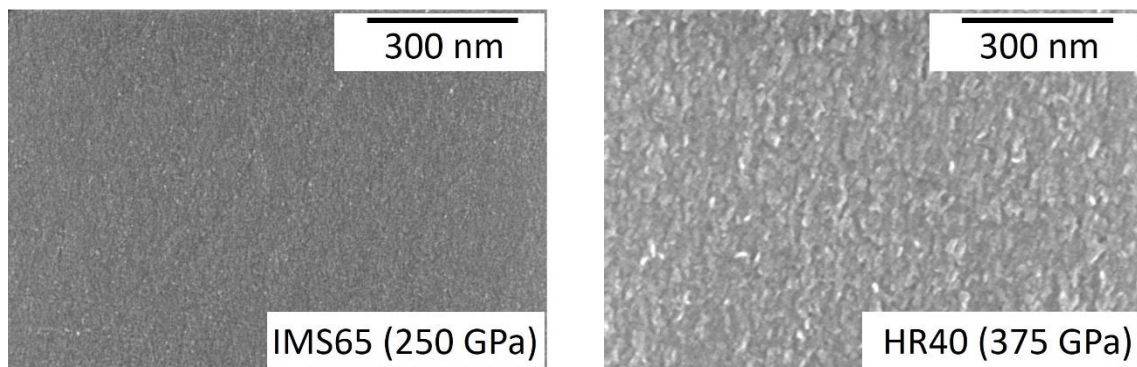
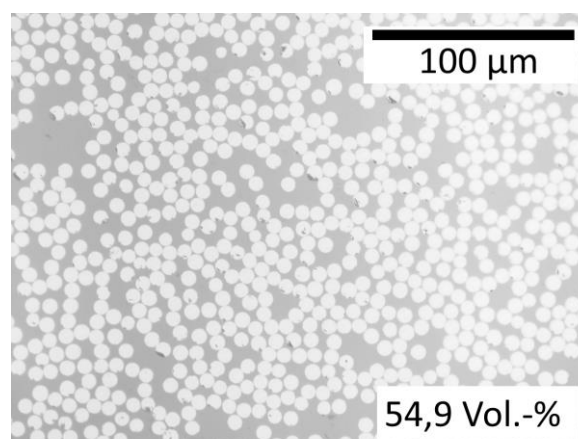
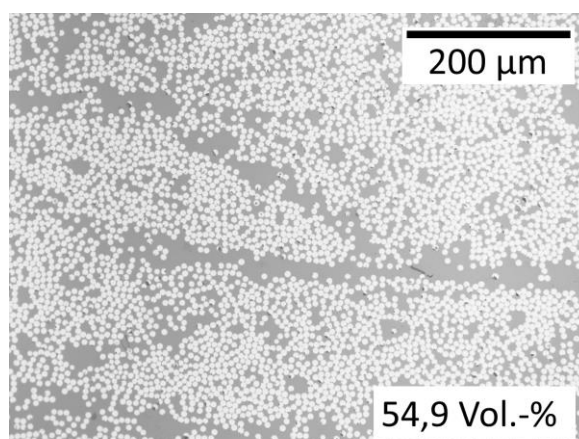
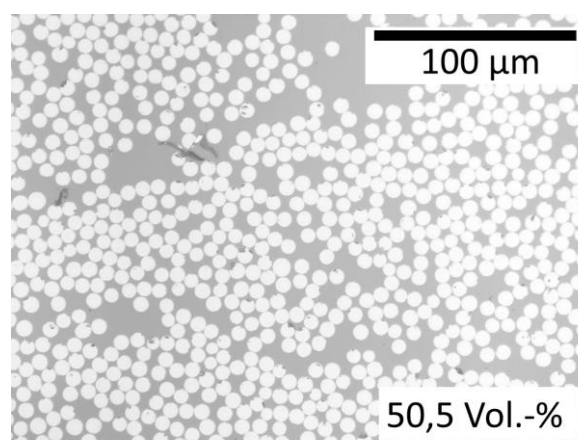
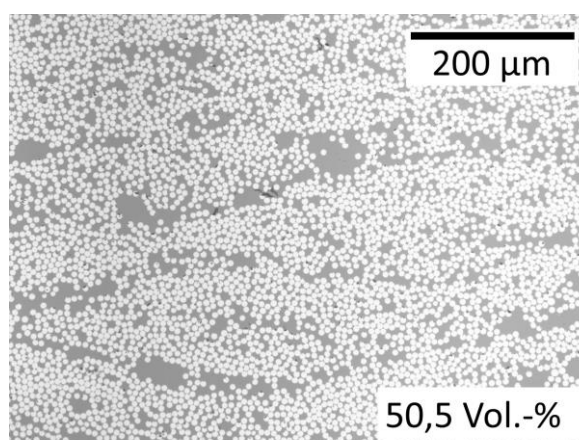
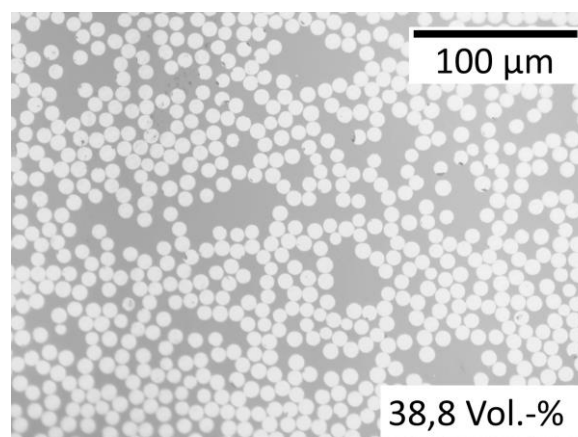
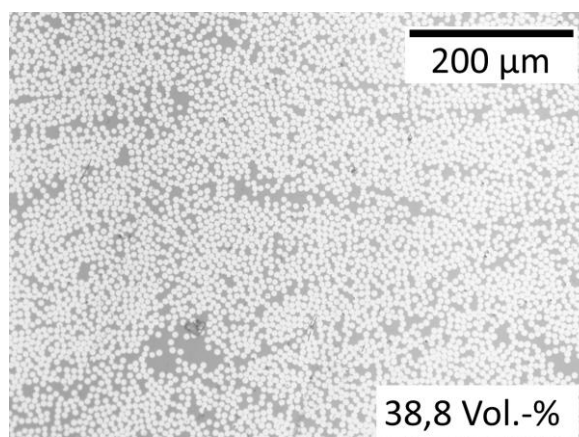


Abbildung 43: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Kohlenstofffasern im Längsschnitt.

6.3.2 Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe mit Fasertyp HTS40

Im Folgenden soll näher auf die Eigenschaften der Faserverbundwerkstoffe auf Basis des Fasertyps HTS40 eingegangen werden. Mit dieser Kohlenstofffaser wurde der Faservolumengehalt am stärksten variiert. Außerdem ist bisher lediglich dieser Fasertyp mit Metallbeschichtung erhältlich, so dass in den nachfolgenden Kapiteln ein direkter Vergleich der Faser mit und ohne Metallbeschichtung möglich ist.



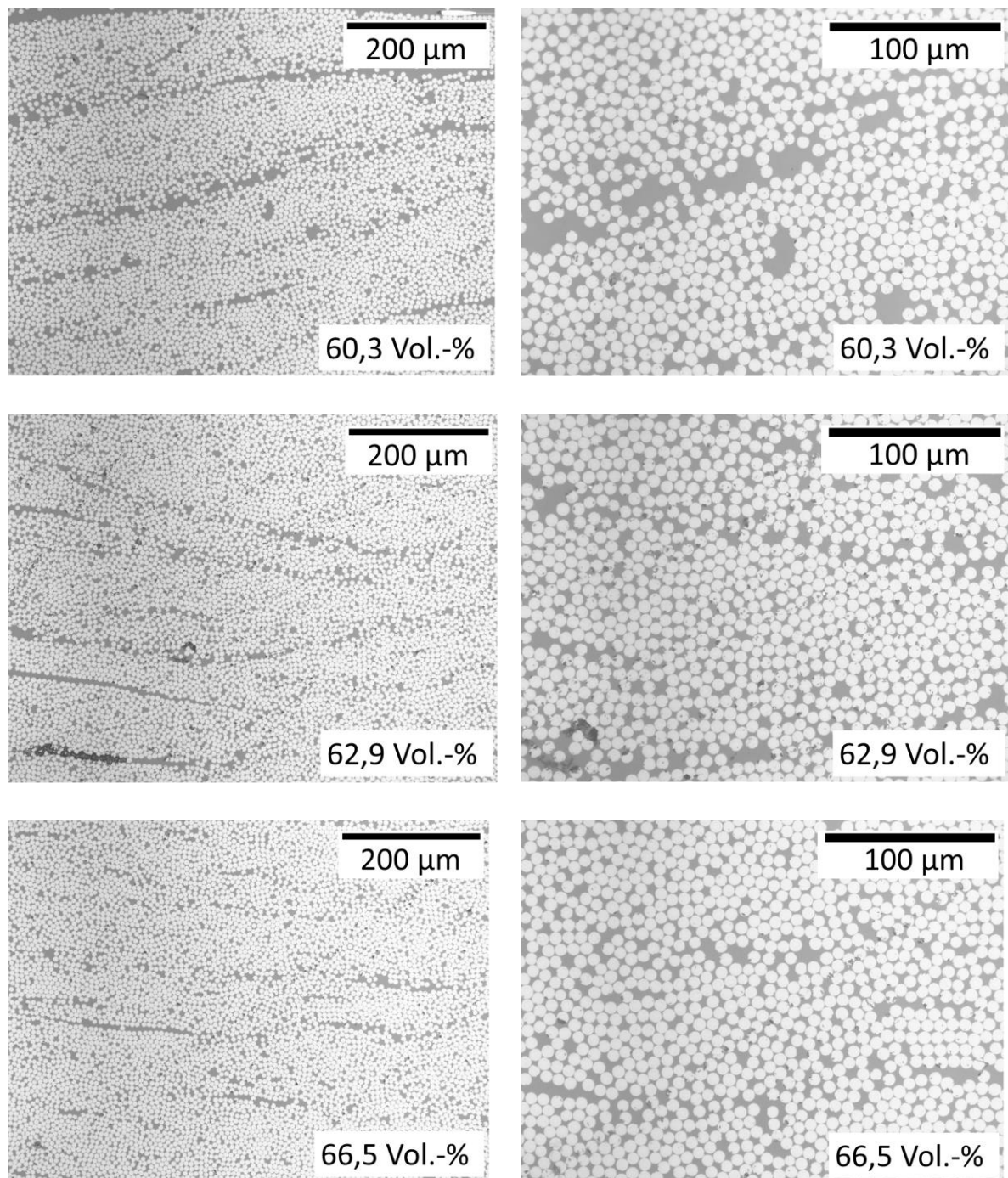


Abbildung 44: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte der hergestellten Lamine bei Vergrößerungen von 200 und 500.

Abbildung 44 zeigt Schliffbilder der hergestellten Lamine. Das Volumen der Lufteinschlüsse lag bei allen Proben unterhalb von 1 Vol.-%. In den Aufnahmen lassen sich mit bloßem Auge keine Lufteinschlüsse erkennen.

Die Wärmeleitfähigkeit der Lamine kann aus der Wärmekapazität c_p , der Dichte ρ , und der in der LFA gemessenen Temperaturleitfähigkeit a berechnet werden:

$$\lambda(T) = \rho(T) \cdot c_p(T) \cdot a(T) \quad (11)$$

Die Dichten wurden mit Hilfe des Archimedischen Prinzips bestimmt. Die Wärmekapazität wurde über die Mischungsregel aus den Wärmekapazitäten des Harzes von 1.11 ± 0.04 J/gK und der Faser 0.97 ± 0.05 J/gK berechnet. Die Wärmekapazitäten des Harzes stimmen mit den Befunden von Baller überein [153]. Rana et al. bestimmten die Wärmeleitfähigkeit der Kohlenstofffaser zu 0.92 J/gK, die in dieser Untersuchung gemessenen Werte scheinen also ebenso korrekt zu sein [13]. Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Temperaturleitfähigkeit der Lamine sind in Tabelle 8 zu finden. Da die Wärmekapazität des Harzes über der der Faser liegt, nimmt die Wärmekapazität des CFK mit steigendem Fasergehalt ab. Es ist jedoch ein kontinuierlicher Anstieg der Temperaturleitfähigkeit festzustellen, da die Temperaturleitfähigkeit der Fasern transversal zur Faser, aber auch in Faserrichtung, signifikant über der des Harzsystems liegt.

Tabelle 8: Wärmekapazität, Dichte und Temperaturleitfähigkeit transversal und in Faserrichtung der untersuchten Lamine bei 20 °C.

Probe	Wärmekapazität	Dichte	Temperaturleitfähigkeit transversal (\perp)	Temperaturleitfähigkeit in Faserrichtung ()
	J/gK	g/cm ³	m ² /s	m ² /s
Harz	$1,11 \pm 0,04$	$1,20 \pm 0,011$	$0,135 \pm 0,004$	-
PAN_39.4	$1,047 \pm 0,06$	$1,39 \pm 0,010$	$0,290 \pm 0,005$	$1,60 \pm 0,005$
PAN_50.5	$1,032 \pm 0,08$	$1,45 \pm 0,012$	$0,394 \pm 0,003$	$2,01 \pm 0,004$
PAN_54.9	$1,026 \pm 0,07$	$1,47 \pm 0,009$	$0,450 \pm 0,004$	$2,18 \pm 0,006$
PAN_60.3	$1,019 \pm 0,05$	$1,50 \pm 0,014$	$0,516 \pm 0,007$	$2,28 \pm 0,007$
PAN_62.9	$1,016 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,008$	$0,538 \pm 0,005$	$2,40 \pm 0,003$
PAN_66.5	$1,011 \pm 0,04$	$1,53 \pm 0,011$	$0,613 \pm 0,008$	$2,45 \pm 0,004$

Abbildung 45 zeigt die Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung in Abhängigkeit des Faservolumengehalts. Es ist deutlich eine lineare Zunahme der Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung mit steigendem Faservolumengehalt zu erkennen. Da im Verbund Fasern und Matrix nebeneinander angeordnet sind, kann die Wärmeleitung mit Hilfe eines Parallelmodells beschrieben werden [74]. Damit kann die Wärmeleitfähigkeit λ in Abhängigkeit der volumenmäßigen Anteile der Fasern ϕ_F und der Matrix ϕ_M , und deren Wärmeleitfähigkeit λ_M bzw. λ_F berechnet werden durch die Gleichung:

$$\lambda_K = \phi_M \cdot \lambda_M + \phi_F \cdot \lambda_F \quad (12)$$

Da die Wärmeleitfähigkeit der Faser unbekannt ist und nicht ohne weiteres bestimmt werden kann, soll von der Wärmeleitfähigkeit des Faserverbunds und des Harzsystems auf die der Faser geschlossen werden. Die Gleichung $\lambda(\phi) = 0,23 + 0,0544\phi$ beschreibt den Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung und Faservolumengehalt mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0.9991. Damit errechnet sich die Wärmeleitfähigkeit der Kohlenstofffaser HTS40 in Faserrichtung zu 5,63 W/mK. Der Hersteller TohoTenax macht keine Angaben zur Wärmeleitfähigkeit der Kohlenstofffasern, der Faserhersteller Hexcel listet jedoch Werte für die Fasern IM7, IM10 und AS4 Wärmeleitfähigkeiten von 5,4, 6,1 und 6,8 W/mK auf [154]. Damit bewegt sich die Leitfähigkeit der untersuchten Faser im Bereich der Herstellerangaben für vergleichbare Fasertypen.

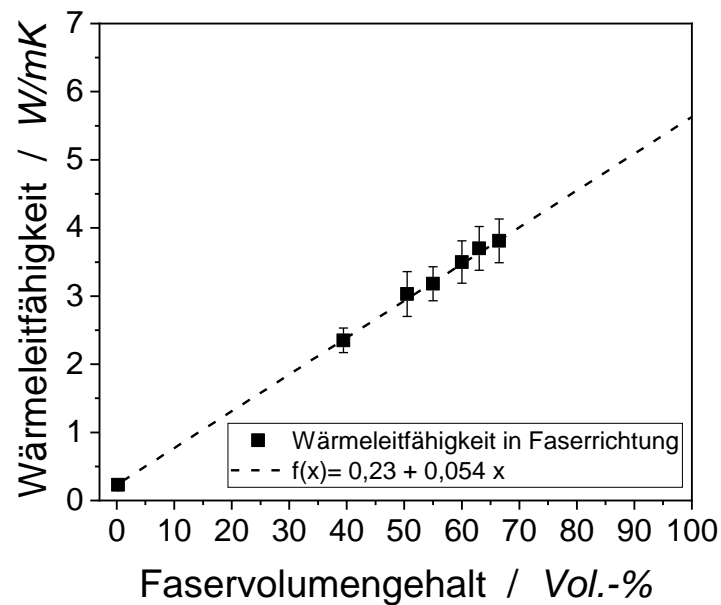


Abbildung 45: Wärmeleitfähigkeit der Lamine auf Basis des Fasertyps HTS40 in Faserrichtung in Abhängigkeit des Faservolumengehalts.

Der Einfluss des Faservolumengehalts auf die transversale Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe ist in Abbildung 46 dargestellt. Es ist ein exponentieller Anstieg der transversalen Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Faservolumengehalt zu erkennen, der im nachfolgenden Abschnitt anhand von mikromechanischen und simulativen Berechnungsmodellen genauer betrachtet werden soll. Wie bereits dargestellt ist der Anteil der Lufteinschlüsse im Laminat sehr gering, so dass lediglich ein marginaler Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit zu erwarten ist.

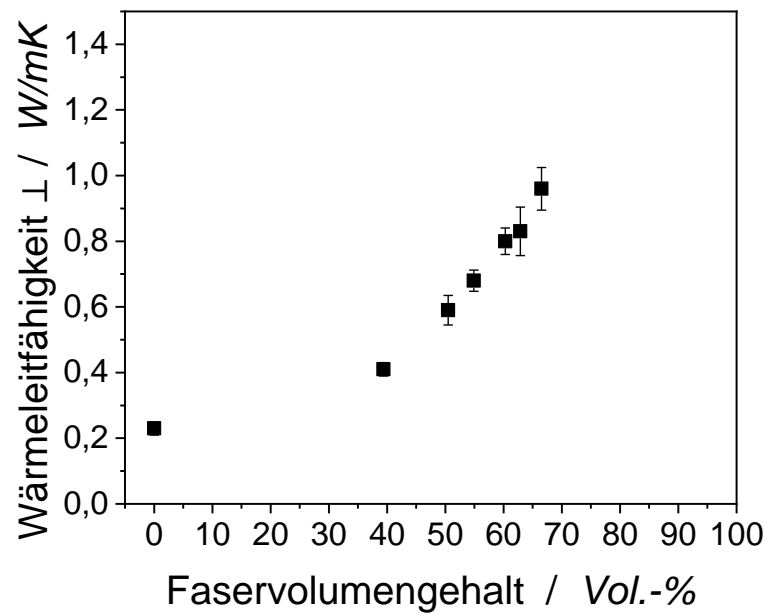


Abbildung 46: Einfluss des Faservolumengehalts auf die transversale Leitfähigkeit der Faser-verbundwerkstoffe auf Basis des Fasertyps HTS40.

Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden die ermittelten transversalen Wärmeleitfähigkeiten mit Literaturwerten verglichen. Ein Vergleich ist nur sehr begrenzt möglich, da jeweils verschiedene Harzsysteme, Fasern, Herstellungsverfahren und Messmethoden zum Einsatz kamen. Um die Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen von Pilling et al. [90] und Rolfes et al. [52] zu verbessern, wurden die Wärmeleitfähigkeiten der Faserverbundwerkstoffe mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit des Harzsystems normalisiert. Die sich dadurch ergebenden Werte sind in Abbildung 47 dargestellt. Obwohl in der Literatur andere Kohlenstofffasern und Herstellungsverfahren zum Einsatz kamen, ist eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit festzustellen.

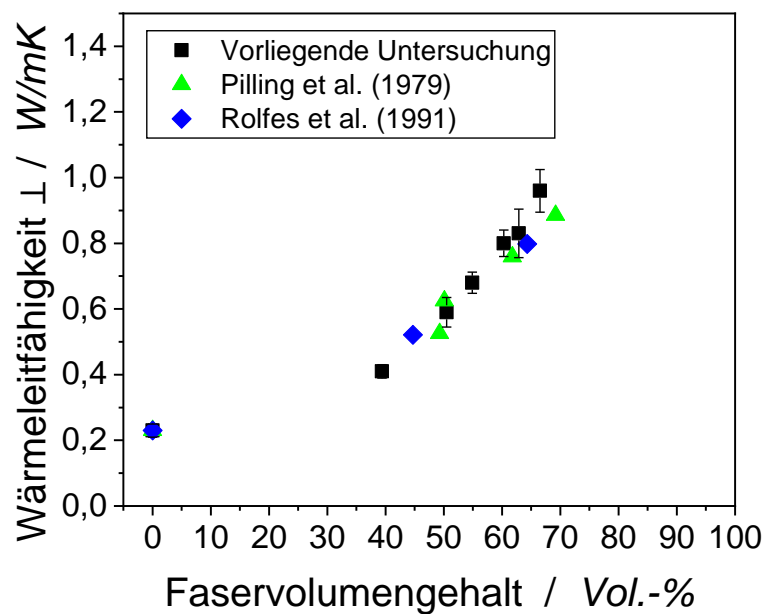


Abbildung 47: Transversale Wärmeleitfähigkeit der Lamine, bestimmt durch die Laser-Flash-Analyse. Im Vergleich Literaturwerte, normalisiert auf die Leitfähigkeit des Harzsystems (0,23 W/mK).

6.3.3 Vergleich mit Ergebnissen aus Finite-Elemente-Analyse und mikromechanischen Berechnungsmethoden

Mikromechanische Berechnungsmethoden erlauben tiefer gehende Analysen der experimentell ermittelten Werte und erweitern die Datenbasis um Gleichungen zur Berechnung weiterer experimentell nicht ermittelter Kennwerte. Im Folgenden sollen einige analytische Modellansätze auf deren Anwendbarkeit auf die experimentell ermittelten transversalen Wärmeleitfähigkeiten der Faserverbundwerkstoffe untersucht werden. An dieser Stelle sei auch auf die entsprechende Publikation des Autors verwiesen [67].

Rolfes et al. schlagen mehrere Modelle zur Berechnung der transversalen Wärmeleitfähigkeit von CFK vor, darunter modellbasierte Gleichungen von Rayleigh [155], selbstkonsistente Gleichungen von Hermans et al. [52] sowie Gleichungen von Lewis und Nielsen [71]. Progelhof et al. [156] und Pal [157] kamen in umfangreichen Literaturreviews zu dem Schluss, dass der Ansatz von Lewis und Nielsen sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Werten für Komposite aus mehreren Festkörpern liefert. Der Vorteil der Methode liegt insbesondere darin begründet, dass die Füllstoffgeometrie über einen Faktor aus dem Aspektverhältnis berücksichtigt wird [158]. Die selbstkonsistente Gleichung und die Gleichung von Rayleigh bieten

den Vorteil, dass lediglich die Wärmeleitfähigkeit der Füllstoffe und der Matrix benötigt werden. Ein möglicher Nachteil liegt darin, dass der Einfluss der Grenzflächenleitfähigkeit keine Berücksichtigung findet [67]. Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben, ist die Grenzflächenleitfähigkeit für die verwendeten Materialien jedoch zu vernachlässigen.

Die selbstkonsistente Gleichung wird über den Füllstoffgehalt ϕ , die Wärmeleitfähigkeit der Faser λ_f sowie die der Matrix λ_M definiert:

$$\lambda_c = \frac{\lambda_f + \lambda_m + (\lambda_f - \lambda_m)\phi}{\lambda_f + \lambda_m - (\lambda_f - \lambda_m)\phi} \lambda_m \quad (13)$$

Die Gleichung von Rayleigh lautet:

$$\lambda_c = \lambda_m \left(1 - 2 \frac{\phi}{v' + \phi - \frac{3\phi^4}{v'\pi^4} S_4^2} \right) \quad (14)$$

und es gilt für den Parameter v' :

$$v' = 1 + \frac{\frac{\lambda_f}{\lambda_m}}{1 - \frac{\lambda_f}{\lambda_m}} \quad (15)$$

Für S_4 wird von Rolfes et al. ein Wert von $0,0323502 \pi^4$ vorgeschlagen [52].

Die Gleichung von Lewis und Nielsen findet bereits in zahlreichen Publikationen Anwendung zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Kompositwerkstoffen aus Matrix und Füllstoff [52, 158 bis 160]. Sie lautet wie folgt:

$$\lambda_k = \lambda_M \frac{1 + A B \phi}{1 - B \phi C} \quad (16)$$

Hierbei stellt ϕ den Füllstoffgehalt bzw. Faservolumengehalt dar und λ_M die Wärmeleitfähigkeit der Matrix. Die Faktoren A, B und C spiegeln die Füllstoffgeometrie, -orientierung und intrinsische Wärmeleitfähigkeit wider. Nach Guth [161] kann A mit Hilfe des Aspektverhältnis p des Füllstoffs berechnet werden:

$$A = \frac{p}{[2 \ln(2p)] - 3} + 1 \quad (17)$$

B ist eine abhängige Variable, da sie die Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffs und der Matrix widerspiegelt.

$$B = \frac{\frac{(\lambda_F)}{(\lambda_M)} - 1}{\frac{(\lambda_F)}{(\lambda_M)} + A} \quad (18)$$

B wurde in dieser Arbeit mit der oben genannten Wärmeleitfähigkeit der Matrix und einer angenommenen transversalen Wärmeleitfähigkeit der Faser von 2 W/mK berechnet. Für die transversale Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Kohlenstofffaser existieren keine Herstellerangaben. Diese kann auch nicht direkt experimentell bestimmt werden, da keine geeigneten Prüfverfahren für einzelne Fasern oder Faserbündel vorhanden sind. Rolfes et al. berechneten für eine Kohlenstofffaser mit ähnlichem Zugmodul wie die in dieser untersuchte Kohlenstofffaser (HTS40) eine transversale Wärmeleitfähigkeit von 2 W/mK. Dieser Wert wird daher bei den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt. Das Aspektverhältnis der Faser beträgt 0,5, da diese mittelpunktsymmetrisch sind. Damit kann A zu 0,83 berechnet werden.

Der Faktor C berücksichtigt die maximale Packungsdichte der Fasern ϕ_{max} :

$$C = 1 + \frac{(1 - \phi_{max})}{\phi_{max}^2} \phi \quad (19)$$

Die maximale Packungsdichte der Faser im Verbundwerkstoff beträgt laut Boudenne et al. 82 % [162].

Die mit Hilfe der vorgestellten Gleichungen berechneten Funktionswerte sowie die experimentellen Werte für die transversale Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Faservolumengehalts sind in Abbildung 48 dargestellt. Bei niedrigen Faservolumengehalten unterscheiden sich die analytischen Berechnungsmethoden für die oben genannten Parameter nur marginal. Erst bei höheren Faservolumengehalten sind signifikante Unterschiede zu erkennen. Die Gleichungen von Lewis und Nielsen stimmen am besten mit den gemessenen Werten überein. Wie Tabelle 9 zu entnehmen ist, beträgt das Bestimmtheitsmaß R^2 hier 0,9860.

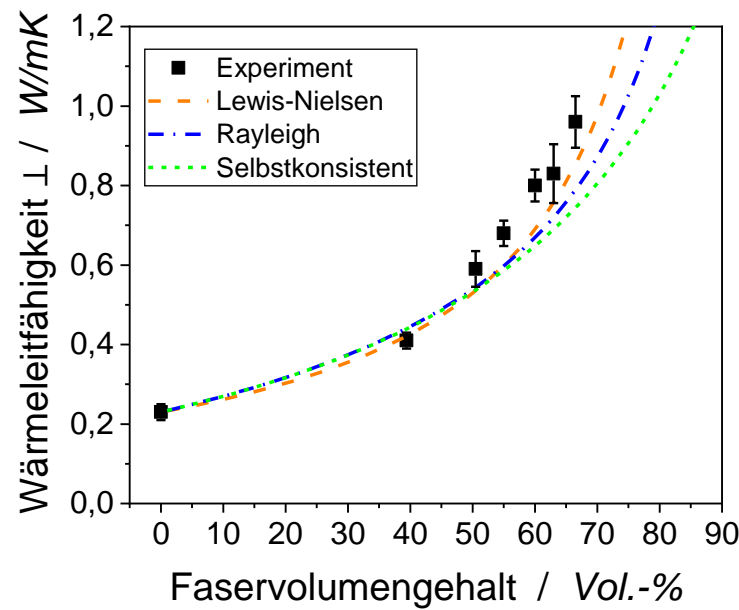


Abbildung 48: Vergleich von verschiedenen makromechanischen Berechnungsmodellen und experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeiten.

Tabelle 9: Bestimmtheitsmaße der untersuchten mikromechanischen Berechnungsmodelle.

Modell	Bestimmtheitsmaß
Lewis-Nielsen	0,9860
Rayleigh	0,9790
Selbstkonsistent	0,9794

Für die Simulationen auf Basis der Finite-Elemente-Analyse wurde eine Wärmeleitfähigkeit von 0,23 W/mK für das Harzsystem und von 2 W/mK für die transversale Wärmeleitfähigkeit der Fasern angenommen. Wie Abbildung 49 zu entnehmen ist, stimmen die mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode ermittelten transversalen Wärmeleitfähigkeiten weitgehend mit den experimentellen Werten überein. Bei niedrigen Faservolumengehalten wird die Wärmeleitfähigkeit durch die Simulation leicht überschätzt, bei höheren Faservolumengehalten tendenziell unterschätzt.

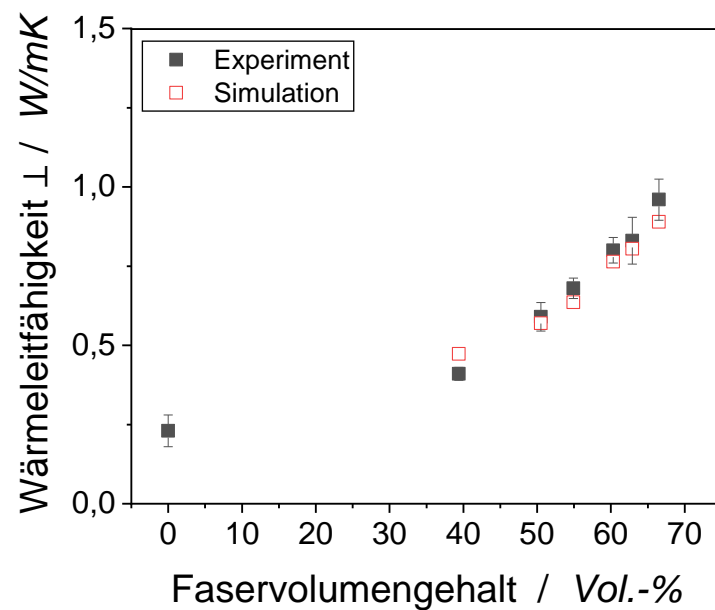


Abbildung 49: Vergleich der experimentell mit den simulativ ermittelten transversalen Leitfähigkeiten der Faserverbundwerkstoffe.

6.3.4 Zusammenfassung und Evaluation

Die wichtigsten Erkenntnisse zum Einfluss von Kohlenstofffasern auf die Wärmeleitfähigkeit können wie folgt zusammengefasst werden:

- Es existiert ein direkter Zusammenhang zwischen dem Zugmodul der Kohlenstofffasern und der Wärmeleitfähigkeit. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt in Richtung der Fasern, hier lag die Wärmeleitfähigkeit bei 46 W/mK bei Verwendung der hochmoduligen Fasern und bei 4,3 W/mK bei Verwendung der Fasern mit dem niedrigsten Zugmodul bei vergleichbarem Faservolumengehalt. In transversaler Richtung betrug die Wärmeleitfähigkeit mit der hochmoduligen Fasern 1,77 W/mK und mit der niedrigmoduligen 0,96 W/mK bei vergleichbarem Faservolumengehalt.
- Die transversale Wärmeleitfähigkeit steigt überproportional mit steigendem Faservolumengehalt, wie anhand der Gleichungen von Lewis und Nielsen gezeigt werden konnte. In Faserrichtung ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Faservolumengehalt und Wärmeleitfähigkeit. Für den Fasertyp HTS40 kann aufgrund der Berechnungen mit Hilfe der Gleichungen von Lewis und Nielsen eine Wärmeleitfähigkeit

von 2 W/mK transversal und aufgrund der linearen Regression von 5,6 W/mK in Faserrichtung angenommen werden.

- Die Ergebnisse der Finiten-Elemente-Analyse entsprechen näherungsweise den experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeiten.

6.4 Einfluss graphitgefüllter Matrixsysteme auf die Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe

6.4.1 Wärmeleitfähigkeit transversal und in Faserrichtung

Zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit wurde die Matrix des Faserverbundwerkstoffs mit Graphit modifiziert. Dabei wurde zur Vergleichbarkeit der Fasertyp HTS40 genutzt, dessen Eigenschaften im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutiert wurden. Im Folgenden soll der Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen von Graphit auf die Wärmeleitfähigkeit transversal sowie in Faserrichtung analysiert werden.

Abbildung 50 zeigt Schliffbilder der Proben mit graphitmodifizierter Matrix. Es sind optisch keine Lufteinschlüsse feststellbar. Durch den Vergleich mit der Dichte konnten jedoch Lufteinschlüsse von 1-3 Vol.-% ermittelt werden. Diese liegen damit deutlich höher als in den CFK ohne Graphit.

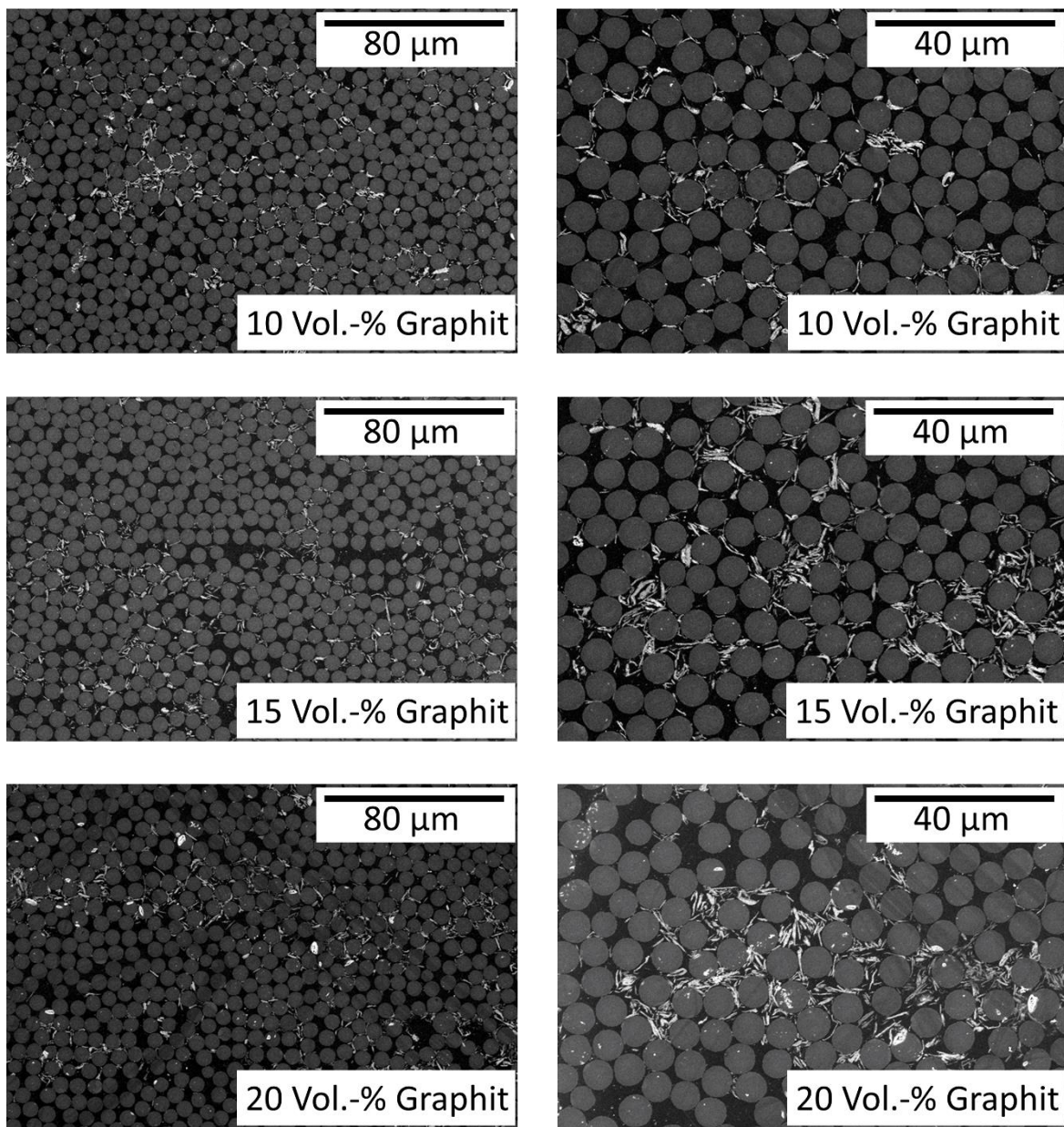


Abbildung 50: Schliffbilder der CFK mit graphitmodifizierter Matrix.

In Abbildung 51 sind die Wärmeleitfähigkeiten in Faserrichtung des verwendeten Harzsystems, des Faserverbundwerkstoffs mit einem Faservolumengehalt von 57 Vol.-% sowie von Proben mit drei unterschiedlichen Konzentrationen von Graphit in der Epoxidharzmatrix dargestellt. Durch die Verwendung von 10 Vol.-% Graphit bezogen auf die Matrix steigt die Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung im Vergleich zur unmodifizierten Matrix auf 6,35 W/mK an. Mit steigender Konzentration an Graphit (auf 15 Vol.-% und 20 Vol.-%) ist ein leichter Abfall der Wärmeleitfähigkeit festzustellen. Der Abfall ist auf einen leicht sinkenden Faservolumengehalt von

62 Vol.-% auf 60 Vol.-% und 57 Vol.-% zurückzuführen. Die variierenden Faservolumenanteile entstehen während der Konsolidierung der Prepregs zu Laminaten. Hierbei werden zunächst mehrere Prepreglagen gestapelt und dabei leicht verpresst. Anschließend erfolgt eine Aushärtung im Autoklav, wobei Teile des Harzes aus dem Laminat fließen. Dieser Effekt, das sogenannte Harzbluten („Resin Bleeding“), ist dabei umso ausgeprägter, je niedriger die Viskosität des Harzsystems ist.

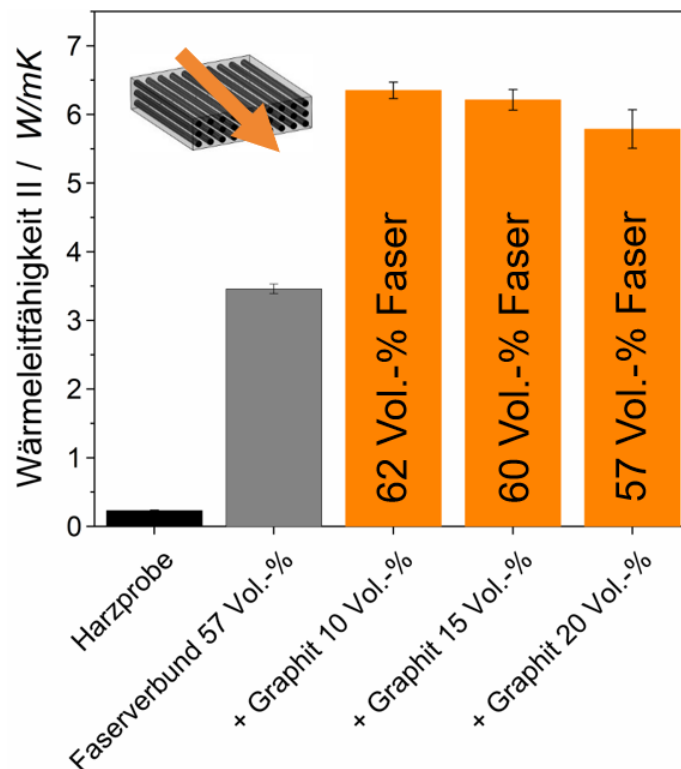


Abbildung 51: Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung des unverstärkten Harzsystems, des Faserverbundwerkstoffs und des Faserverbundwerkstoffs aus graphitmodifizierter Matrix.

Im vorangegangenen Kapitel konnte bereits ein linearer Zusammenhang zwischen Faservolumenanteil und Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung nachgewiesen werden. Dieser Zusammenhang sollte auch auf Faserverbundwerkstoffe mit einer Matrix aus Epoxidharz und Graphitpartikeln anwendbar sein. Mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit der Komposite aus Epoxidharz und Graphitpartikeln sowie der Kohlenstofffasern kann dann die Wärmeleitfähigkeit der Fa-

serverbundwerkstoffe mit graphitmodifizierter Matrix berechnet werden, der sich ohne Orientierung der Graphitpartikel während der Produktion ergibt. Die Berechnungen sind in Abbildung 52 veranschaulicht.

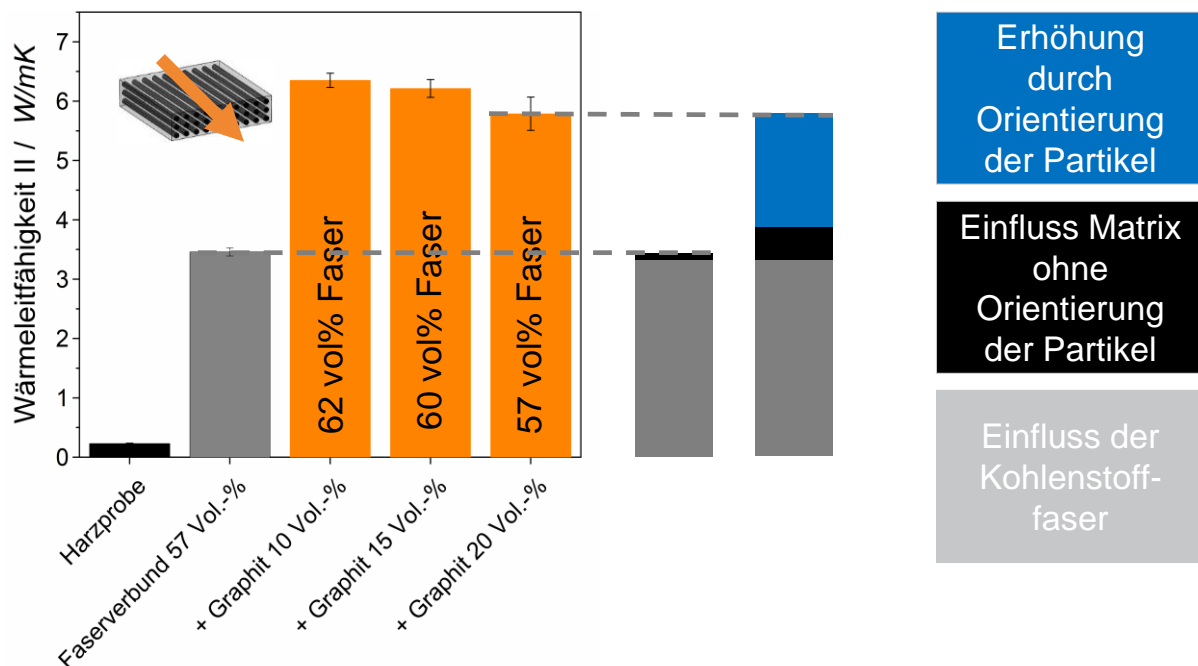


Abbildung 52: Einfluss der während der Produktion entstehenden Orientierung der Graphitpartikel auf die Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe

Bei der Probe bestehend aus 57 Vol.-% Kohlenstofffaser und 20 Vol.-% Graphit bezogen auf die Epoxidharzmatrix beträgt die Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung $6,35 \pm 0,07$ W/mK. Der Einfluss der Kohlenstofffaser lässt sich dann mit Hilfe des Volumenanteils der Faser von 57 Vol.-% und der Wärmeleitfähigkeit der Kohlenstofffaser HTS40 in Faserrichtung von 5,70 W/mK auf 3,25 W/mK beziffern. Der Anteil der Matrix beträgt dann 43 Vol.-%, die Epoxidharzmatrix mit 20 Vol.-% Graphit weist eine Leitfähigkeit von 1,38 W/mK auf. Der Einfluss der graphitmodifizierten Matrix sollte demnach bei 0,59 W/mK liegen, tatsächlich beträgt dieser Anteil jedoch 3,1 W/mK. Die Differenz lässt sich damit erklären, dass sich die Graphitpartikel während der Herstellung der Prepregs ausrichten. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 53 das Auftragswerk der Prepreganlage vergrößert dargestellt. Das graphitgefüllte Epoxidharz wird zunächst in ein Reservoir vor dem Auftragswerk gebracht, wobei im Anschluss der defi-

nierte Matrixfilm auf ein von unten zugeführtes Trägerpapier aufgebracht wird. Das Epoxidharz haftet anschließend auf dem Trägerpapier und wird am Kommarakel vorbeigeführt, mit dessen Hilfe die Dicke des Harzfilms eingestellt wird. Bei der Herstellung betrug der Abstand zwischen unterer Walze und Kommarakel ca. 100 μm . Die Graphitpartikel weisen eine laterale Ausdehnung von 4 μm auf. Wie in der Abbildung illustriert kommt es dabei zu einer Ausrichtung der Partikel in Produktionsrichtung, welche auch die Faserrichtung darstellt. Die Graphitpartikel weisen wiederum in Richtung ihrer lateralen Ausbreitung eine weitaus größere Wärmeleitfähigkeit als transversal auf. In der Längsrichtung beträgt diese bis zu 2000 W/mK, da die einzelnen Atome innerhalb einer graphitischen Schicht über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind [40]. Zwischen den einzelnen Graphitlagen wirken jedoch nur schwache Van-der-Waals-Kräfte, welche die geringe transversale Wärmeleitfähigkeit der Graphitpartikel erklären.

Abbildung 54 zeigt Aufnahmen mittels nano-Computertomographie. Die Kohlenstofffasern wurden bereits mit Hilfe der Software aus den Aufnahmen entfernt, so dass lediglich die Graphitpartikel (blau dargestellt) erkennbar sind. Zu sehen sind jeweils Aufnahmen in der Seitenansicht (Fasern verlaufen horizontal) und in der Draufsicht (Fasern verlaufen vertikal). Es ist deutlich zu erkennen, dass es zu einer Ausrichtung der Graphitpartikel in Faserrichtung kommt.

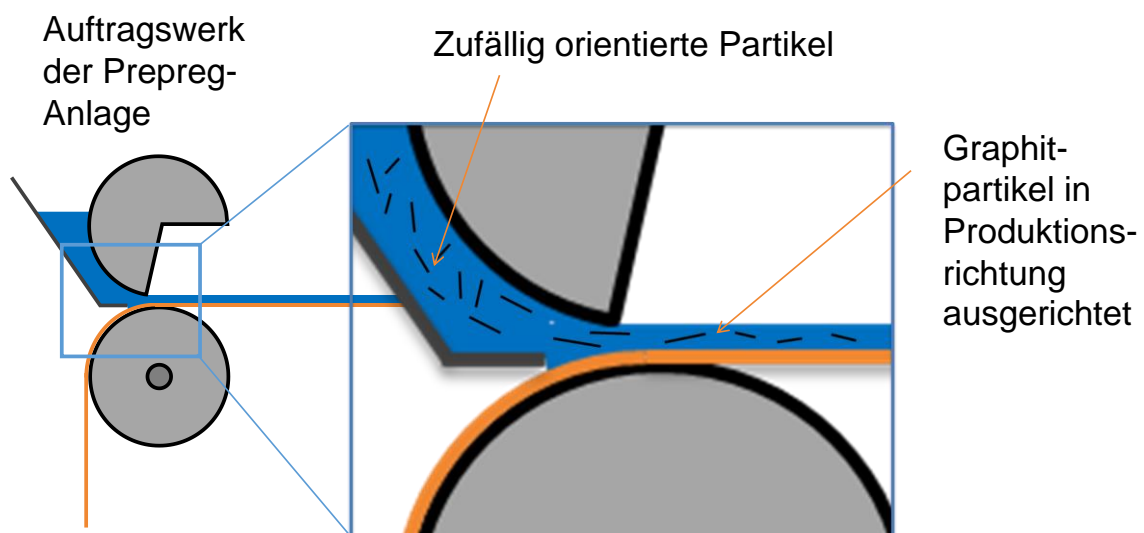
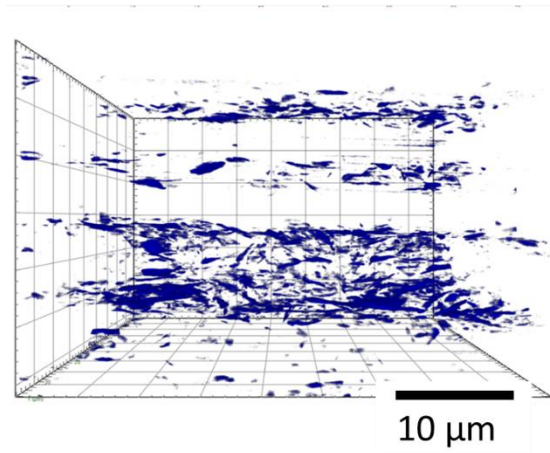


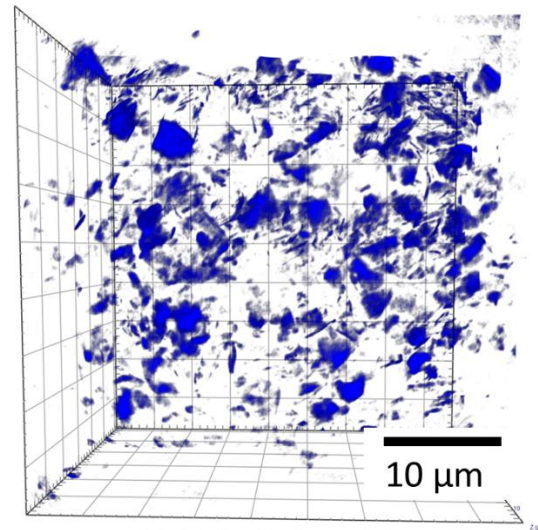
Abbildung 53: Schema des Auftragswerks der Prepreg-Anlage. Graphitpartikel richten sich in Produktionsrichtung (Faserrichtung) aus.

Seitenansicht



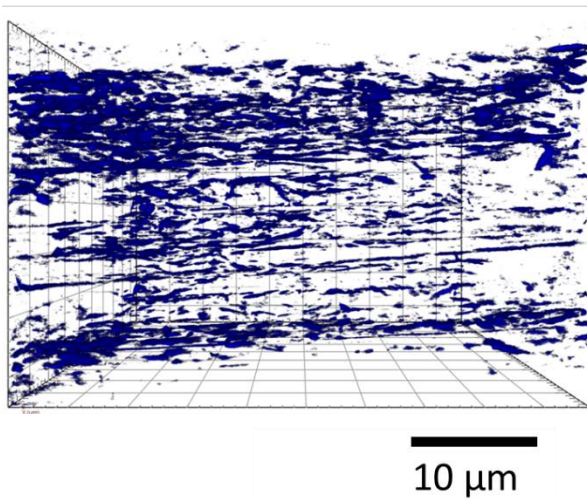
10 Vol.-% Graphit

Draufsicht



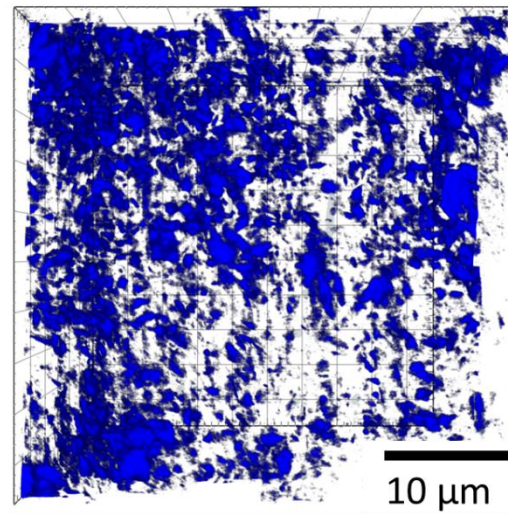
10 Vol.-% Graphit

Seitenansicht



15 Vol.-% Graphit

Draufsicht



15 Vol.-% Graphit

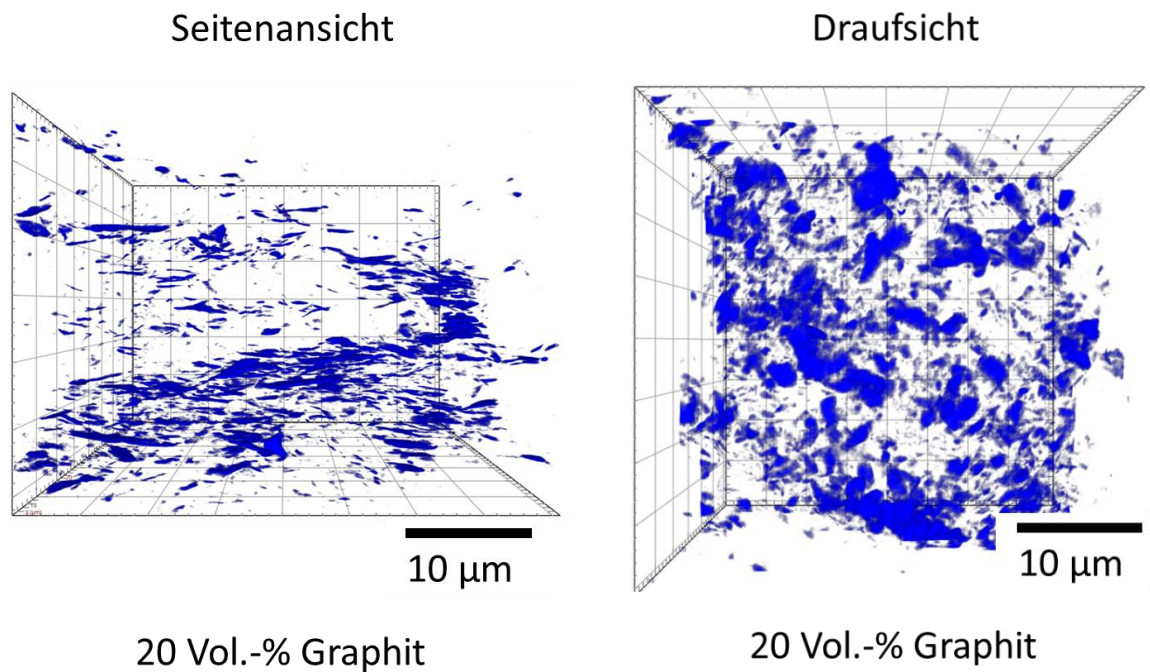


Abbildung 54: Aufnahmen mittels nano-Computertomographie.

Faserverbundwerkstoffe aus graphitmodifizierter Epoxidharzmatrix und Kohlenstofffaser wurden anschließend auf ihre transversale Wärmeleitfähigkeit untersucht. Hierzu wurde die Wärmeleitfähigkeit der in vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Lamine mit variierendem Graphitgehalt von 10, 15 und 20 Vol.-% bezogen auf die Epoxidharzmatrix analysiert. Wie Abbildung 55 zu entnehmen ist, steigt durch die Hinzugabe von 10 Vol.-% Graphit die Wärmeleitfähigkeit von 0,85 auf 1,22 W/mK an, was einem relativen Anstieg von 44 % entspricht. Bei Erhöhung des Graphitgehalts steigt die transversale Wärmeleitfähigkeit weiter an.

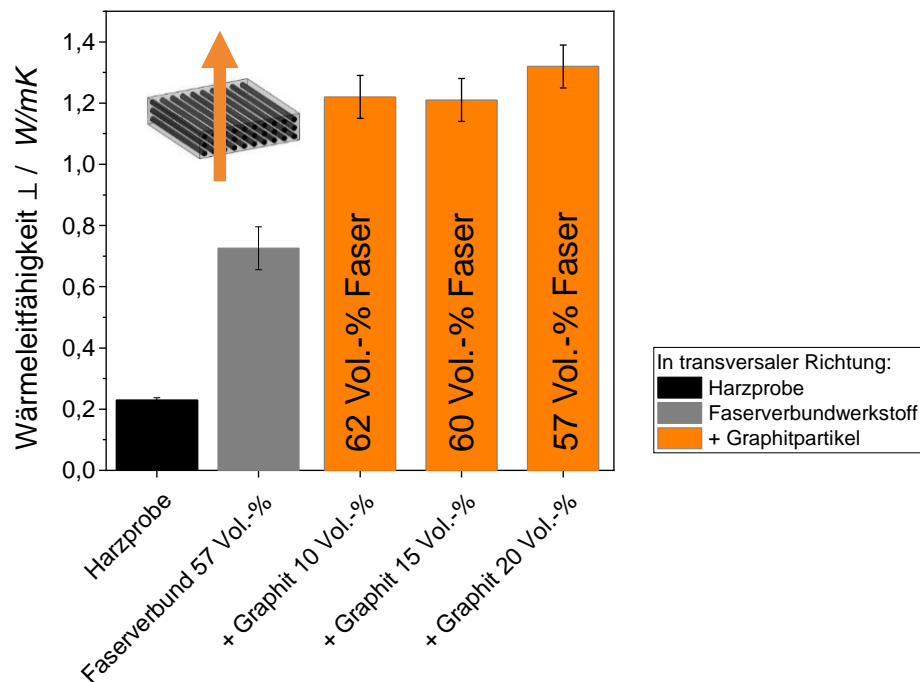


Abbildung 55: Wärmeleitfähigkeit in transversaler Richtung des unverstärkten Harzsystems, des Faserverbundwerkstoffs und des Faserverbundwerkstoffs aus graphit-modifizierter Matrix.

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt dargestellt, variiert der Faservolumengehalt der hergestellten Faserverbundwerkstoffe leicht. Um eine bessere Einschätzung über den Einfluss des Graphits zu erhalten, wurde der Einfluss des variierenden Faservolumengehalts mit Hilfe der Gleichungen von Lewis-Nielsen aus Abschnitt 6.3.3 herausgerechnet. Damit wurden die transversalen Wärmeleitfähigkeiten auf einen Faservolumengehalt von 57 Vol.-% normiert. Abbildung 56 zeigt einen klaren Anstieg der transversalen Leitfähigkeit durch die Zugabe von 10 Vol.-% Graphit. Anschließend ist ein leichter Anstieg bei Erhöhung auf 15 Vol.-% Graphit und ein deutlicherer Anstieg bei 20 Vol.-% Graphit zu erkennen. Dies lässt sich auch sehr gut mit den Erkenntnissen korrelieren, die über den Einfluss des Graphits auf die Wärmeleitfähigkeit des Epoxidharzes gewonnen wurden. Hier zeigte sich bereits ein überproportionaler Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei Hinzugabe des Füllstoffs. In der Literatur wurde die überproportionale Korrelation damit begründet, dass sich die Wahrscheinlichkeit für die Berührung einzelner Partikel mit steigender Partikelzahl überproportional erhöht und damit Kontaktwiderstände reduziert werden [8].

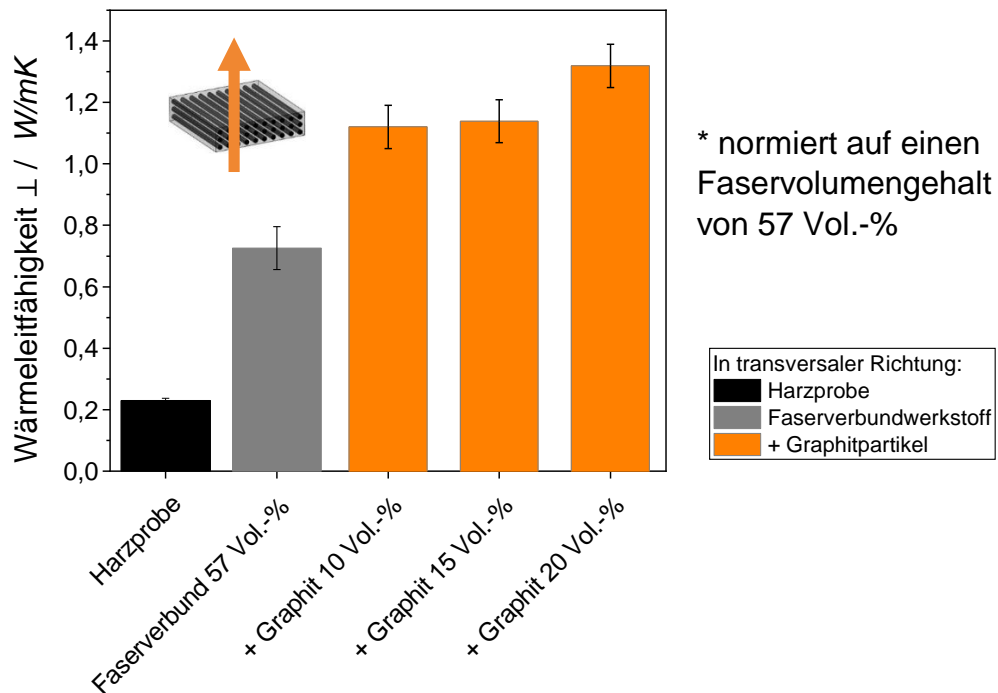


Abbildung 56: Wärmeleitfähigkeit in transversaler Richtung des unverstärkten Harzsystems, des Faserverbundwerkstoffs und des Faserverbundwerkstoffs aus graphitmodifizierter Matrix normiert auf einen Faservolumengehalt von 57 Vol.-% mit Hilfe der Gleichungen von Lewis und Nielsen.

6.4.2 Vergleich mit Ergebnissen der Finite-Elemente-Analyse

Als Eingangsparameter für die Finite-Elemente-Analyse wurde die Wärmeleitfähigkeit der Komposite aus Epoxidharz und Graphit mit entsprechendem Füllstoffgehalt sowie die im vorangegangenen Abschnitt ermittelte transversale Wärmeleitfähigkeit der Kohlenstofffasern genutzt. Abbildung 57 zeigt den Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeiten. Dabei überschätzt die Simulation die Wärmeleitfähigkeiten signifikant. Das liegt daran, dass als Eingangsparameter die Wärmeleitfähigkeit der Komposite aus Epoxidharz und Graphit genutzt wurden, in denen das Graphit noch zufällig ausgerichtet ist. Wie aber bereits im vorangegangenen Abschnitt festgestellt, kommt es zu einer Ausrichtung der Graphitpartikel während der Produktion der vorimprägnierten Kohlenstofffasern. Dies führt zu einer sinkenden transversalen Wärmeleitfähigkeit, während in Faserrichtung eine Zunahme festzustellen ist.

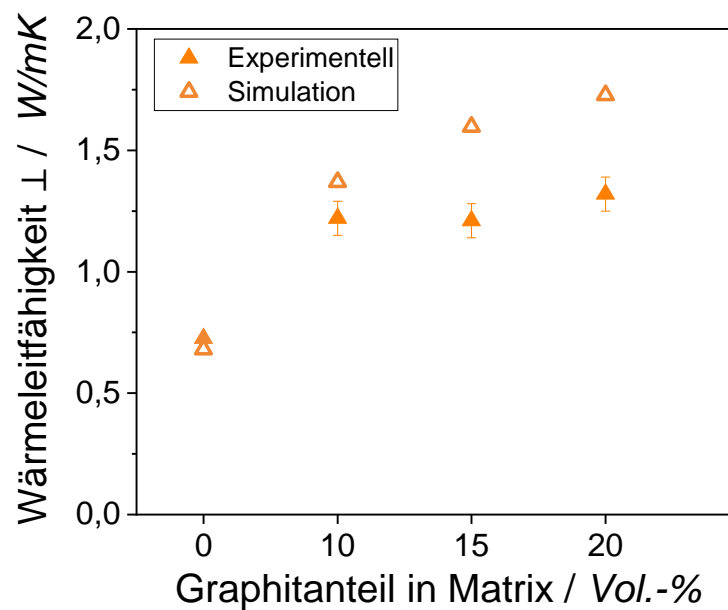


Abbildung 57: Vergleich der experimentell ermittelten transversalen Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe mit graphitmodifizierter Matrix und der in der FEM-Simulation ermittelten Werte, Faservolumenanteile analog zu Abbildung 55.

6.4.3 Zusammenfassung und Evaluation

Der Einfluss von Graphit auf die Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

- In Faserrichtung führt der Zusatz von 10 Vol.-% Graphit zur Epoxidharzmatrix zu einem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit um 49 % im Vergleich zum Faserverbundwerkstoff ohne Graphitzusatz bei vergleichbarem Faservolumenanteil. Der Faservolumenanteil wurde mit Hilfe der Gleichungen von Lewis-Nielsen normiert. Mit zunehmendem Graphitgehalt ist ein weiterer Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zu verzeichnen. Der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung fällt höher aus, als dies aufgrund der Mischungsregel und den Wärmeleitfähigkeiten von Matrix und Faser zu erwarten wäre. Eine mögliche Erklärung liefert die Ausrichtung der Partikel während der Produktion der Prepregs in Faserrichtung. Die Vermutung konnte anhand der nano-CT Aufnahmen bestätigt werden.
- Transversal ist ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit um 55 % festzustellen im Vergleich zum Faserverbundwerkstoff mit gleichem Faseranteil ohne Graphitzusatz.

- Bei niedrigen Graphitgehalten kann die transversale Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe der Finiten-Elemente-Methode noch mit guter Näherung berechnet werden. Allerdings überschätzt die Simulation die Wärmeleitfähigkeiten bei höheren Graphitgehalten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für die FEA die Wärmeleitfähigkeit der Komposite aus Graphit und Epoxidharz zu Grunde gelegt wurde. Da hierbei das Graphit zufällig ausgerichtet ist, während es im Faserverbund zu einer Ausrichtung in Faserrichtung kommt, überschätzt die Simulation die transversale Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe.

6.5 Einfluss der Metallbeschichtung der Kohlenstofffasern auf die Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe

6.5.1 Wärmeleitfähigkeit transversal und in Faserrichtung

Zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit transversal sowie in Faserrichtung wurden metallbeschichtete Fasern mit Epoxidharz zu Prepregs verarbeitet und anschließend zu Laminaten konsolidiert. Dieser Ansatz ist bereits aus der Literatur bekannt und es konnten Wärmeleitfähigkeiten von bis zu 3,9 W/mK (transversal) sowie 47,2 W/mK (in Faserrichtung) erreicht werden [7]. Der von Yu et al. hergestellte Faserverbundwerkstoff besteht jedoch lediglich zu 14 Vol.-% aus Kohlenstofffasern und zu 12 Vol.-% aus Kupfer, was zu einer Dichte von 3 g/cm³ führt. Um möglichst gute mechanische Eigenschaften zu erzielen, sollte der Faservolumengehalt wesentlich höher liegen. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es deshalb, Faserverbundwerkstoffe mit Faservolumengehalten von 50-60 Vol.-% herzustellen. Die Ergebnisse der Untersuchung sind bereits in eine Veröffentlichung eingeflossen, auf die an dieser Stelle verwiesen wird [114].

Mit der nickelbeschichteten Kohlenstofffaser konnten Faservolumengehalte von bis zu 55,5 Vol.-% erreicht werden. Wie Abbildung 58 zu entnehmen ist, steigt die transversale Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe mit der nickelbeschichteten Faser kontinuierlich an, es werden dabei Werte von bis zu 1,07 W/mK erreicht. Lamine mit einem vergleichbaren Faservolumengehalt der unbeschichteten Kohlenstofffaser erreichen dabei eine Wärmeleitfähigkeit von 0,68 W/mK, somit führt die Nickelbeschichtung zu einer Steigerung um 57 %. Bei

niedrigen Faservolumengehalten von 39,4 Vol.-% konnte mit der kupferbeschichteten Faser eine Wärmeleitfähigkeit von 0,83 W/mK transversal zur Faser erzielt werden. Mit einer Erhöhung auf 49,6 Vol.-% wird eine transversale Wärmeleitfähigkeit von 2,86 W/mK erzielt. Das entspricht einer Steigerung um 384 % im Vergleich zur Probe mit unbeschichteter Faser, bei der die Wärmeleitfähigkeit zu 0,59 W/mK bestimmt werden konnte.

Es zeigen sich deutliche morphologische Unterschiede bei der Betrachtung der Proben. Die Lamine mit kupferbeschichteten Kohlenstofffasern in Abbildung 59 zeigen eine deutlich inhomogene Beschichtung der Fasern. Die durchschnittliche Dicke der Kupferbeschichtung beträgt 0,75 μm . Hingegen zeigen die nickelbeschichteten Fasern in Abbildung 60 eine sehr gleichmäßige Beschichtungsdicke von durchschnittlich 0,25 μm . Die deutlichen Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe mit Nickel bzw. Kupfer sind deshalb auf variierende Beschichtungsdicken, auf die Homogenität der Beschichtung sowie die unterschiedliche intrinsische Wärmeleitfähigkeit von Kupfer (396 W/mK) im Vergleich zu Nickel (85 W/mK) zurückzuführen.

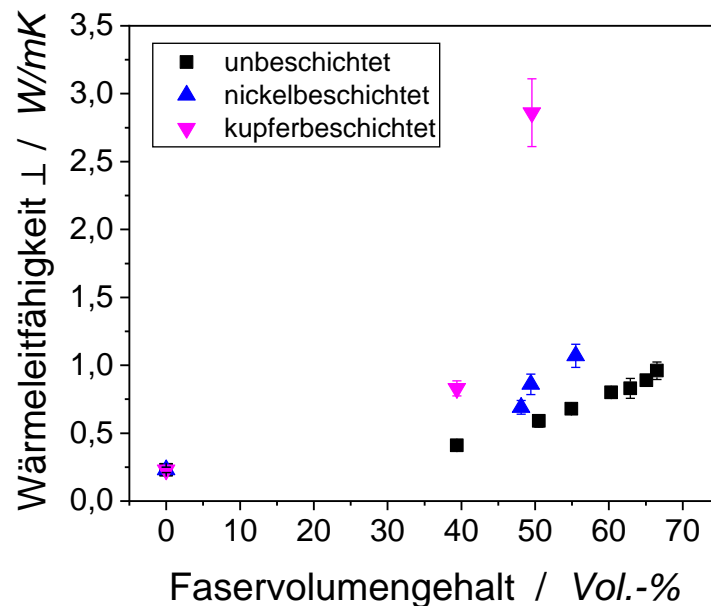


Abbildung 58 Transversale Wärmeleitfähigkeit der Lamine mit nickel- und kupferbeschichteten Kohlenstofffasern im Vergleich zu unbeschichteten Kohlenstofffasern vom Typ HTS40.

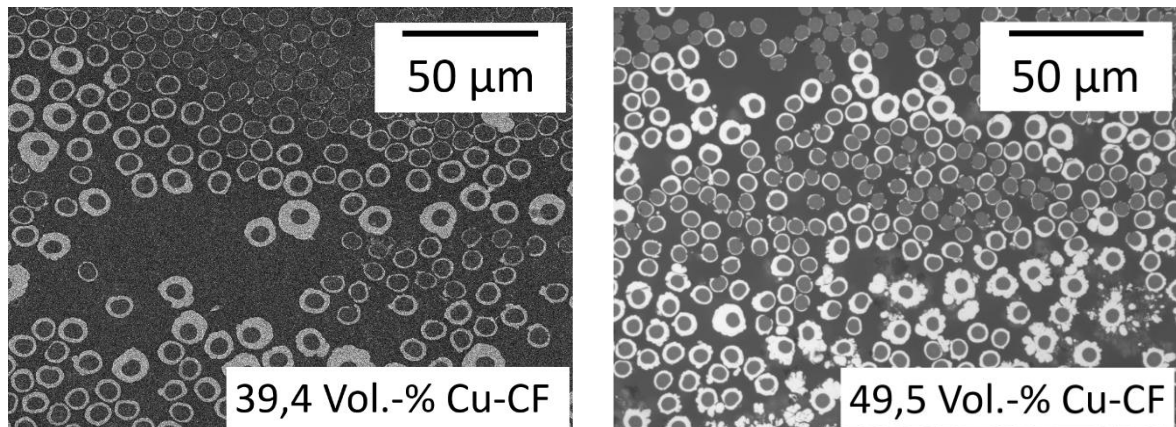


Abbildung 59: Optische Aufnahmen der kupferbeschichteten Kohlenstofffasern.

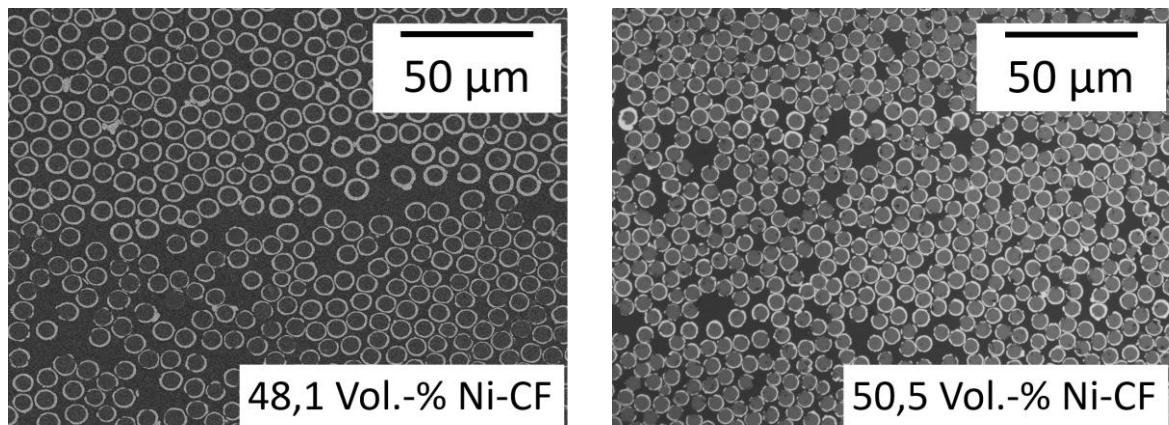


Abbildung 60: Optische Aufnahmen der Faserverbundwerkstoffe mit nickelbeschichteten Kohlenstofffasern.

Auch in Faserrichtung konnte eine deutliche Steigerung der Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur Faserverbundproben mit unbeschichteten Fasern erzielt werden. Mit einem Faservolumengehalt von 55,5 Vol.-% der nickelbeschichteten Kohlenstofffaser betrug die Wärmeleitfähigkeit 6,38 W/mK, eine Steigerung um 100 % im Vergleich zum Laminat mit unbeschichteter Faser mit 3,18 W/mK. Im Laminat mit 49,6 Vol.-% der kupferbeschichteten Faser wurde eine Wärmeleitfähigkeit von 20,17 W/mK in Faserrichtung gemessen, was einer Steigerung von 566 % zum Laminat mit unbeschichteten Fasern und vergleichbarem Faservolumengehalt entspricht.

Es besteht eine lineare Korrelation zwischen Faservolumengehalt und Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung, wie in Abschnitt 6.3 gezeigt wurde. Wie Abbildung 61 zu entnehmen ist, bildet

eine lineare Regression die Korrelation auch bei den metallbeschichteten Fasern sehr gut ab. Mit Hilfe dieser linearen Regression kann nun die Wärmeleitfähigkeit der metallbeschichteten Fasern berechnet werden. Die Wärmeleitfähigkeit der nickelbeschichteten Faser beträgt 10,5 W/mK, die der kupferbeschichteten Faser 39 W/mK. Die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der beiden Fasern sind sowohl in der unterschiedlichen Dicke der Beschichtung begründet als auch in der unterschiedlichen intrinsischen Wärmeleitfähigkeit von Kupfer (396 W/mK) im Vergleich zu Nickel (85 W/mK).

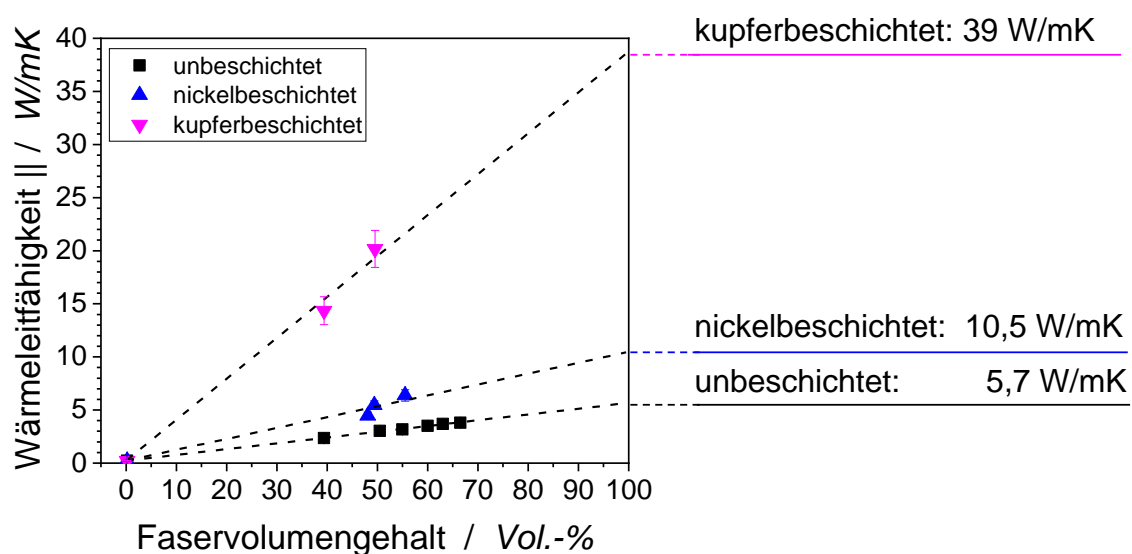


Abbildung 61: Wärmeleitfähigkeit der Lamine mit nickel- und kupferbeschichteten Kohlenstofffasern im Vergleich zu unbeschichteten Kohlenstofffasern vom Typ HTS40 in Faserrichtung.

6.5.2 Vergleich mit Ergebnissen der Finite-Elemente-Analyse

Für die Finite-Elemente-Analyse wurde von einer Wärmeleitfähigkeit von Kupfer von 396 W/mK ausgegangen, was dem Literaturwert für reines Kupfer entspricht. Abbildung 62 zeigt, dass die Temperaturverteilung mit zunehmendem Faservolumengehalt der kupferbeschichteten Fasern homogener wird. Wie in Abbildung 63 zu sehen, trägt vor allem die Beschichtung zum Wärmetransport bei. Es bilden sich zwischen den Fasern leitfähige Pfade aus, die zum Wärmetransport beitragen. Wie Abbildung 64 zeigt, kann die Finite-Elemente-Analyse die Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe mit nickelbeschichteter Faser mit guter Näherung berechnen. Für einen Faservolumengehalt von 50 Vol.-% liegt diese allerdings 9 %

unterhalb der experimentellen Werte, für 55,5 Vol.-% liegt diese 12 % oberhalb. Für die Faser-verbundwerkstoffe mit kupferbeschichteten Fasern liegt die Simulation weit unterhalb der experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeiten. In der Finiten-Elemente-Analyse wurde zunächst davon ausgegangen, dass die Beschichtungsdicken bei allen Fasern gleich sind. Wie jedoch den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen entnommen werden kann, ist die Beschichtungsdicke einzelner Fasern stark unterschiedlich. Deshalb wurden, wie in Abbildung 65 zu sehen, zufällige Beschichtungsdicken in der Simulation erzeugt. Es wurde sichergestellt, dass der Kupfergehalt in der Gesamtheit dennoch gleichbleibt. Durch die Variation erhöht sich die transversale Wärmeleitfähigkeit um 2,3 %, was jedoch nicht die starken Diskrepanzen zu den experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeiten erklärt.

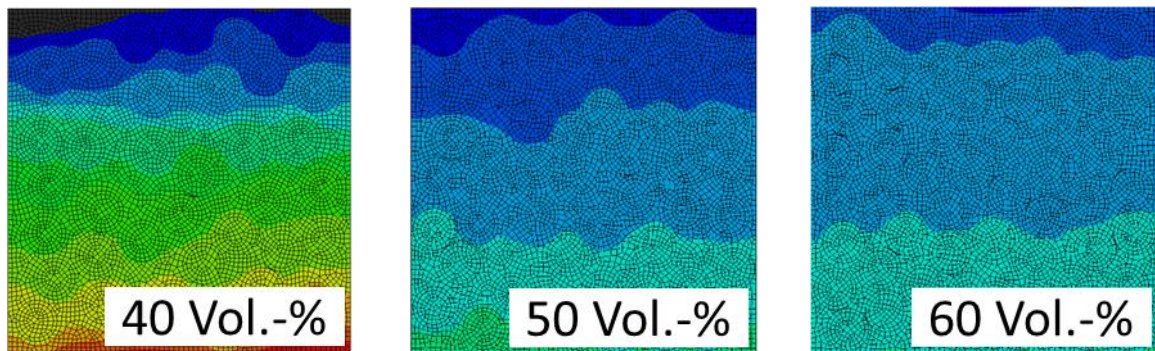


Abbildung 62: Einfluss des Faservolumengehalts auf die Temperaturverteilung der Faser-verbundwerkstoffe mit kupferbeschichteten Kohlenstofffasern.

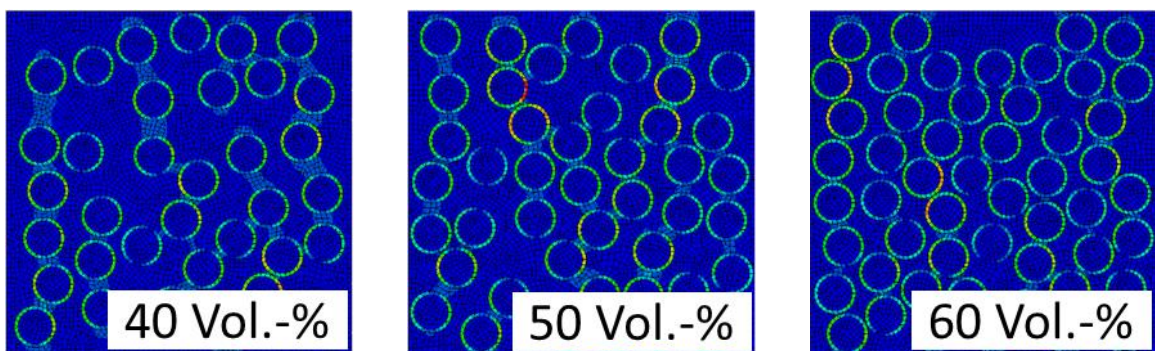


Abbildung 63: Einfluss des Faservolumengehalts auf die Wärmeströme der Faserverbundwerkstoffe mit kupferbeschichteten Kohlenstofffasern.

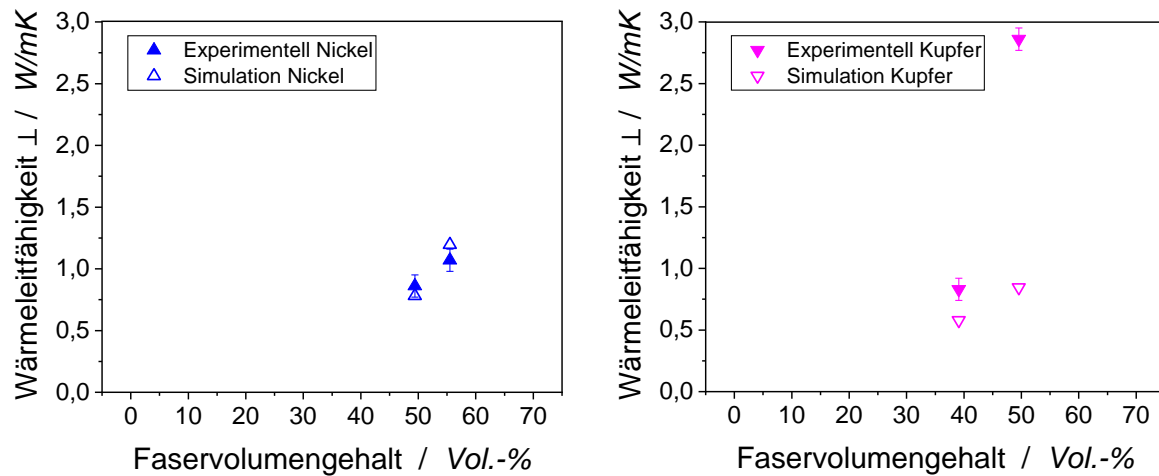


Abbildung 64: Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentell ermittelten Werten der Faserverbundwerkstoffe mit nickelbeschichteten Kohlenstofffasern.

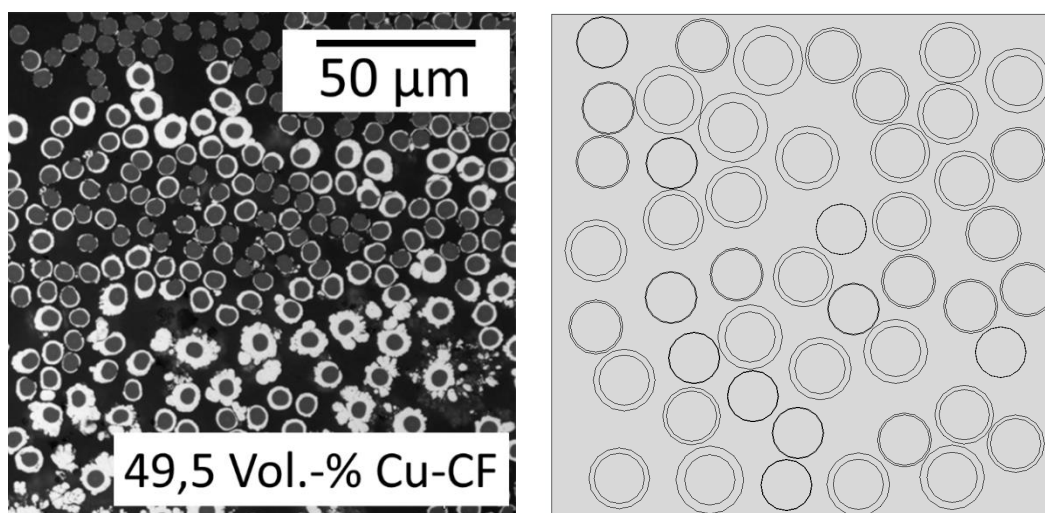


Abbildung 65: REM Aufnahme und entsprechendes repräsentatives Volumenelement mit metallbeschichteten Fasern mit variabler Beschichtungsstärke zwischen 0 und 1,5 mm.

6.5.3 Zusammenfassung und Evaluation

Der Einfluss der Metallbeschichtung der Kohlenstofffasern auf die Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Einsatz der nickelbeschichteten Faser führt zu einer Steigerung der transversalen Wärmeleitfähigkeit um 57 %, mit der kupferbeschichteten Faser konnte diese sogar

nahezu auf das 5-fache gesteigert werden. Die Unterschiede sind auf die deutlich unterschiedliche intrinsische Wärmeleitfähigkeit von Kupfer und Nickel und die unterschiedliche Beschichtungsdicke zurückzuführen.

- In Faserrichtung wurde mit dem Einsatz der nickelbeschichteten Faser die Wärmeleitfähigkeit verdoppelt, mit der kupferbeschichteten auf das 6,6-fache gesteigert.
- Die Finite-Elemente-Analyse kann den Einfluss der vergleichsweise homogenen Nickelbeschichtung gut abbilden, unterschätzt jedoch den Einfluss von Kupfer besonders bei hohen Füllstoffgehalten.

6.6 Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe aus kupferbeschichteten Kohlenstofffasern mit graphitmodifizierter Epoxidharzmatrix

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Ansätze, die Wärmeleitfähigkeit durch die Modifizierung der Matrix mit Graphit und durch den Einsatz von kupferbeschichteten Kohlenstofffasern zu erhöhen, sollen im Folgenden kombiniert werden.

6.6.1 Einfluss von kupferbeschichteten Fasern und Graphit auf die transversale Wärmeleitfähigkeit

Wie Abbildung 66 zu entnehmen ist, beträgt die transversale Wärmeleitfähigkeit des Faserverbundwerkstoffs mit unbeschichteten Fasern 0,85 W/mK bei einem Faservolumengehalt von 57 Vol.-%. Wird die Matrix mit 15 Vol.-% Graphit versetzt, so steigt die Wärmeleitfähigkeit um 42 % auf 1,21 W/mK an. Bei Nutzung der kupferbeschichteten Faser ist eine Steigerung um auf 2,88 W/mK bei einem Faservolumengehalt von 50,5 Vol.-% festzustellen. Werden die beiden Ansätze kombiniert und ein Faserverbundwerkstoff aus kupferbeschichteten Fasern und graphitmodifizierter Matrix hergestellt, so ist im Vergleich zum Faserverbundwerkstoff aus kupferbeschichteten Fasern nur eine sehr geringe Steigerung um 4,5 % auf 3,01 W/mK messbar.

Beim Vergleich der Verbundwerkstoffe mit unbeschichteten Fasern zeigt sich ein absoluter Effekt von 0,36 W/mK durch den Einsatz der graphitmodifizierten Matrix. Beim Vergleich der

Lamine aus kupferbeschichteten Fasern beträgt der Effekt des Graphits 0,13 W/mK. Der zusätzliche Anstieg der Wärmeleitfähigkeit beim Einsatz von Graphit ist beim Faserverbundwerkstoff mit metallbeschichteter Faser angesichts der Standardabweichungen nicht signifikant, der Einsatz von Graphit bringt demnach bei kupferbeschichteten Fasern keinen Mehrwert.

Abbildung 67 zeigt die Aufnahme des Faserverbundwerkstoffes mit kupferbeschichteten Fasern. Die Kupferbeschichtung der Fasern ist aufgrund der hohen Reflexion gut sichtbar, die Graphitpartikel werfen weniger Licht zurück und sind entsprechend schwerer auszumachen. Abbildung 68 zeigt die Proben im Rasterelektronenmikroskop. Hier ist die Verteilung der Graphitpartikel deutlicher auszumachen. Es zeigt sich ähnlich wie bei den Proben mit unbeschichteten Fasern eine weitgehend homogene Verteilung der Graphitpartikel mit gelegentlichen Agglomerationen.

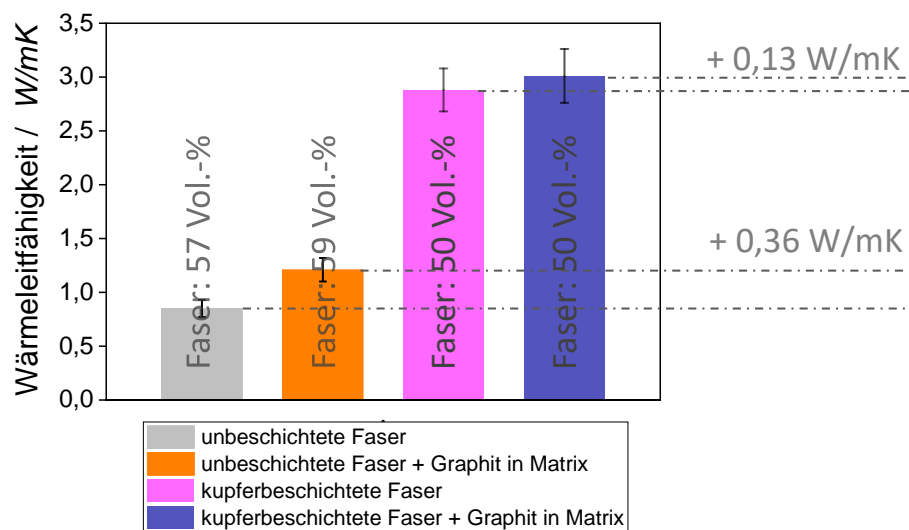


Abbildung 66: Transversale Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe mit kupferbeschichteten Fasern und graphitmodifizierter Matrix.

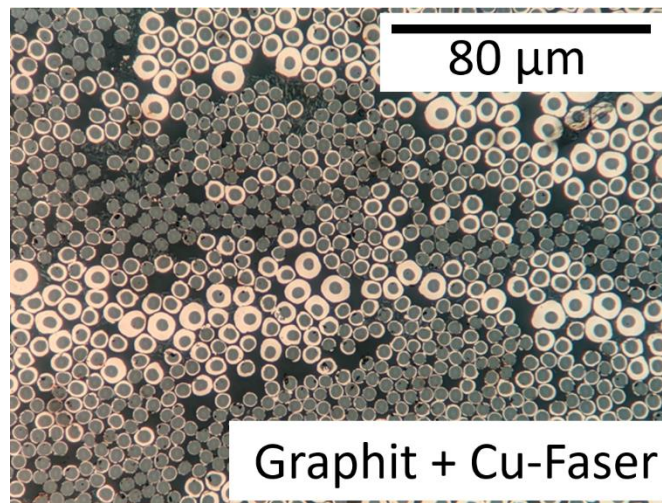


Abbildung 67: Aufnahme eines Faserverbundwerkstoffs mit kupferbeschichteten Fasern und Graphit in der Epoxidharzmatrix im Lichtmikroskop.

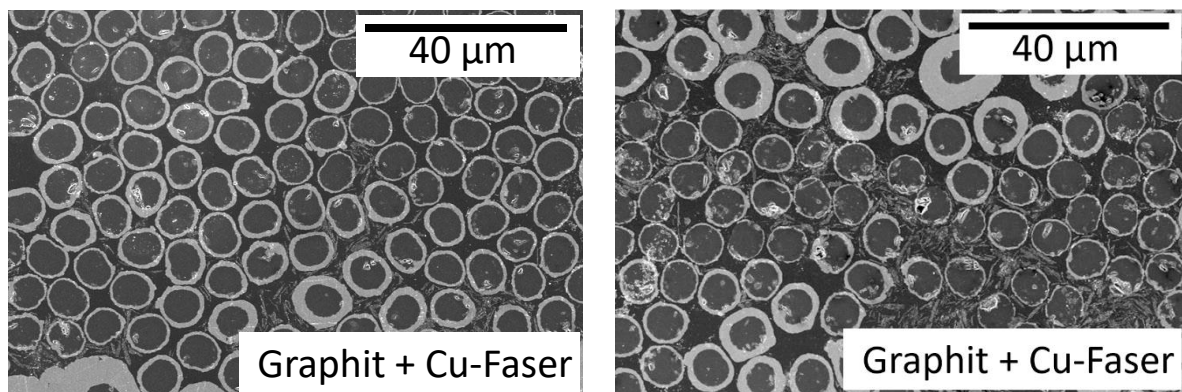


Abbildung 68: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben mit kupferbeschichteten Fasern und Graphit in der Epoxidharzmatrix.

6.6.2 Vergleich mit Ergebnissen der Finite-Elemente-Analyse

Abbildung 69 zeigt den Vergleich der experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der Faserverbundwerkstoffe mit kupferbeschichteten Kohlenstofffasern mit und ohne Graphit in der Epoxidharzmatrix. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, wird der Einfluss des Kupfers von der FEA stark unterschätzt, so dass die Simulationsergebnisse signifikant unterhalb der experimentell ermittelten Werte liegen.

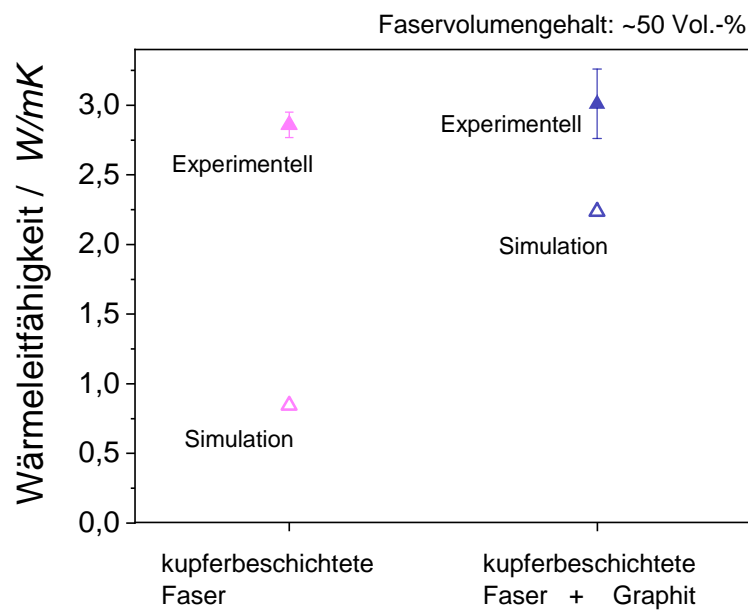


Abbildung 69: Vergleich der experimentell ermittelten mit den simulativ berechneten Wärmeleitfähigkeiten der Faserverbundwerkstoffe mit kupferbeschichteten Fasern und graphitmodifizierter Matrix.

6.6.3 Zusammenfassung und Evaluation

Mit dem Einsatz der metallbeschichteten Faser konnte eine signifikante Steigerung der transversalen Wärmeleitfähigkeit erzielt werden. Die weitere Zugabe von Graphit zur Matrix des Faserverbundwerkstoffs mit kupferbeschichteten Fasern führte jedoch lediglich zu einer geringen Steigerung der transversalen Wärmeleitfähigkeit und ist daher nicht zu empfehlen.

6.7 Einfluss der Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit

Wärmeleitfähige Materialien werden meist zum Wärmeabtransport und damit bei erhöhter Temperatur eingesetzt. Die Temperatur hat jedoch einen starken Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit von Werkstoffen. Wie Abbildung 70 entnommen werden kann, steigt die Wärmeleitfähigkeit des Harzsystems und der Faserverbundwerkstoffe bis zur Temperatur von 200 °C nahezu linear an. Beim Harzsystem ist ein Anstieg von 0,23 auf 0,30 W/mK zu verzeichnen. Bei der Probe mit 66,5 Vol.-% der Kohlenstofffaser HTS40 steigt diese von 0,96 auf 1,27 W/mK. Der relative Anstieg durch die Temperaturerhöhung von 20 °C auf 200 °C beträgt demnach beim Harzsystem 30 %, der bei der faserverstärkten Probe 32 %. Bei der anschließenden Er-

höhung der Temperatur auf 260 °C ist ein leichter Abfall der Wärmeleitfähigkeit zu verzeichnen. Der Abfall ist damit zu begründen, dass oberhalb der Glasübergangstemperatur von 250 °C die Temperaturleitfähigkeit sprunghaft abfällt. Eine Messung oberhalb von 260 °C war nicht möglich, da sich die Probe bereits Zersetzungsprozesse zeigte.

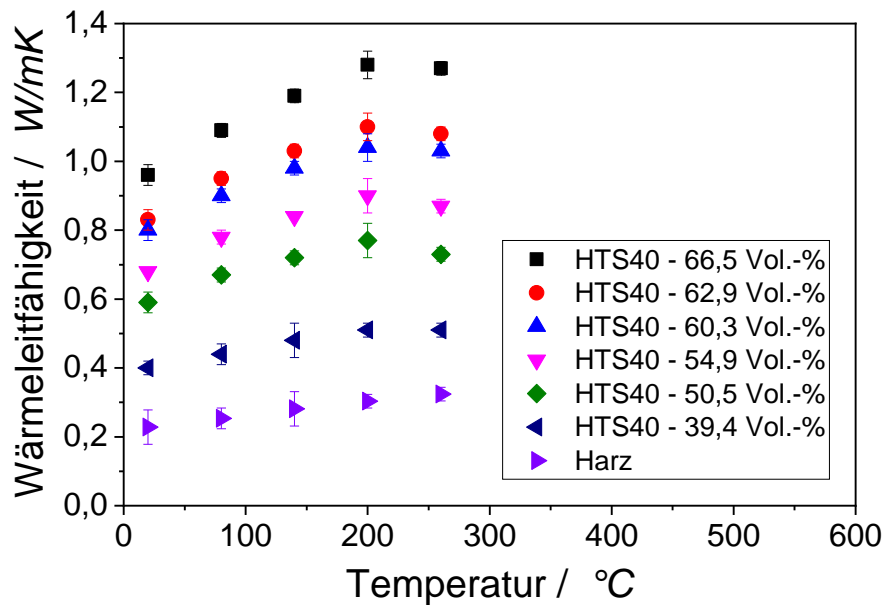


Abbildung 70: Einfluss der Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit des Harzes und der Faserverbundwerkstoffe mit der Faser HTS40.

Die Wärmeleitfähigkeit ist das Produkt aus Dichte, Temperaturleitfähigkeit und Wärmekapazität. Diese drei Faktoren verhalten sich bei steigender Temperatur unterschiedlich. Zur Veranschaulichung sind die drei Parameter in Abbildung 71 beispielhaft für eine Probe mit einem Faservolumengehalt von 66,5 Vol.-% der Faser HTS40 dargestellt. Die Dichte bleibt im betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant, doch während die Wärmekapazität steigt, sinkt die Temperaturleitfähigkeit nahezu linear. Das Verhalten konnte bereits von Schwarzl nachgewiesen werden [16]. Die Wärmekapazität steigt aufgrund der höheren Beweglichkeit des Gefüges an. Die Temperaturleitfähigkeit hängt eng mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit elastischer Wellen zusammen, die bei erhöhter Temperatur durch den vergrößerten Molekülabstand sinkt [15]. Der Anstieg der Wärmekapazität ist jedoch bedeutend größer als der Abfall der Temperaturleitfähigkeit, so dass die Wärmeleitfähigkeit insgesamt ansteigt. Für ein Bauteil aus dem Werkstoff bedeutet das Verhalten, dass sich Temperaturunterschiede aufgrund

der reduzierten Temperaturleitfähigkeit langsamer ausgleichen, es kann aber bei erhöhter Temperatur eine größere Menge an Wärmeenergie abtransportiert werden.

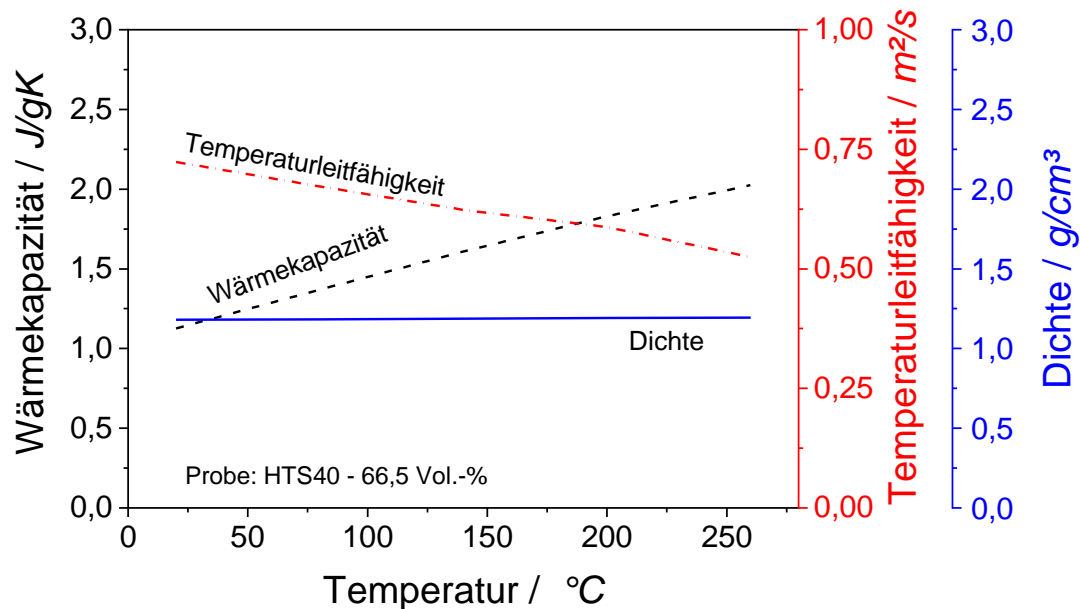


Abbildung 71: Einfluss der Temperatur auf die Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Dichte exemplarisch an einer Probe mit 66,5 Vol.-% Faser.

6.8 Mechanische Eigenschaften

Das Hauptaugenmerk der Arbeit liegt auf der Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit. Für den industriellen Einsatz spielen jedoch auch die mechanischen Eigenschaften der Faserverbundwerkstoffe eine wichtige Rolle, weshalb diese in den folgenden Abschnitten genauer analysiert werden.

6.8.1 Biegeeigenschaften

Die Biegeeigenschaften sind besonders für die konstruktive Auslegung relevant. Abbildung 72 ist das Biegemodul der Faserverbundwerkstoffe aus der Kohlenstofffaser HTS40 mit dem geringsten Zugmodul von 250 GPa und der Faser HR40 mit dem höchsten verwendeten Zugmodul von 375 GPa zu entnehmen. Bei einem Faservolumengehalt von 64 Vol.-% beträgt das Biegemodul $121,2 \pm 4,3$ GPa mit der niedrigmoduligen Faser und $204 \pm 1,15$ GPa mit der hochmoduligen Faser. Das Biegemodul des Verbunds auf Basis der hochmoduligen Faser ist somit 68 % größer als das der niedrigmoduligen Faser. Die Hersteller der Fasern geben für Laminat mit einem Faservolumenanteil von 61 Vol.-% Biegemodule von 132 GPa bzw. 204 GPa an, die

mit guter Näherung erreicht wurden [133, 163]. Veröffentlichungen von Huang et al. sowie Naito et al. zeigen, dass das Zugmodul der Kohlenstofffasern mit deren Mikrostruktur korreliert werden kann [164, 165]. Die Größe der graphitischen Lamellen der Kohlenstofffaser ist wiederum abhängig von der Herstellungstemperatur, wie in Abschnitt 2.3.4 gezeigt wird.

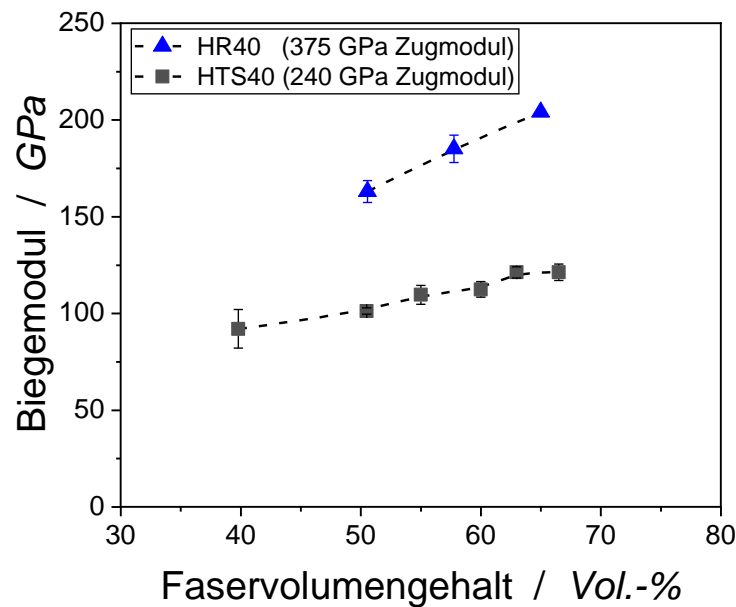


Abbildung 72: Biegemodul der Faserverbundwerkstoffe der beiden Fasertypen HTS40 (Zugfestigkeit der Faser: 240 GPa) und HR40 (Zugfestigkeit 375 GPa).

Die Biegefestigkeit der Lamine auf Basis der Fasertypen HTS40 und HR40 ist Abbildung 73 zu entnehmen. Bei Verwendung der niedrigmoduligen Kohlenstofffaser steigt die Biegefestigkeit mit steigendem Faservolumengehalt zunächst bis zu einem Wert von 2068 MPa an. Anschließend fällt die Festigkeit wieder signifikant auf bis zu 1730 MPa bei einem Faservolumengehalt von 66,5 Vol.-% ab. Der Grund ist vermutlich die zunehmend schlechtere Ausrichtung der Fasern mit zunehmendem Faservolumengehalt. Die Verbundwerkstoffe auf Basis der hochmoduligen Faser weisen nur sehr geringe Standardabweichungen der Biegefestigkeit auf. Die erzielten Biegefestigkeiten zeigen keinen eindeutigen Trend, liegen jedoch weit unter den Werten für die niedrigmoduligere Faser. Der Hersteller gibt für unidirektional faserverstärkte Lamine mit einem auf 61 Vol.-% normierten Faservolumengehalt eine Biegefestigkeit von 1745 MPa für die niedrigmodulige Faser und 1920 MPa für die

hochmodulige Faser an. In der Literatur finden sich Biegefestigkeiten für Faserverbundmaterialien auf Basis von Epoxidharzen und Kohlenstofffasern, die mit Höchstwerten von 1020 MPa signifikant unterhalb der in dieser Arbeit erzielten Festigkeiten liegen [166, 167].

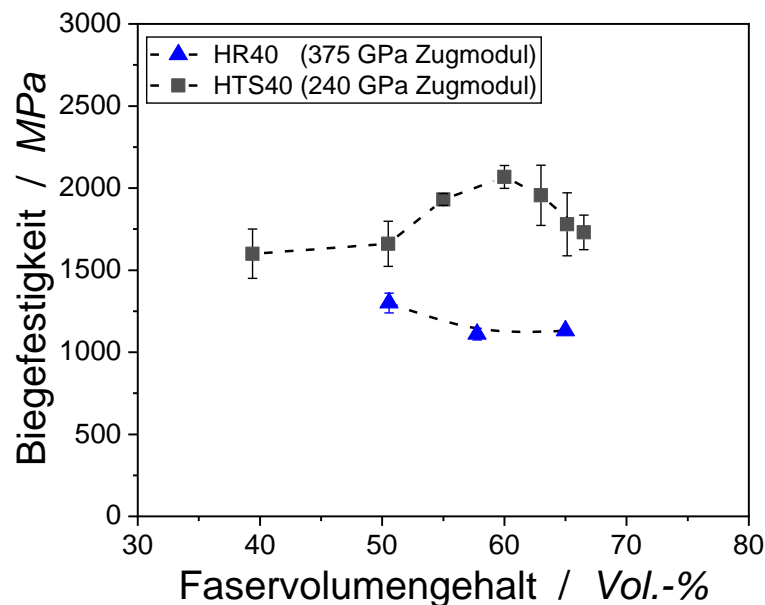


Abbildung 73: Biegefestigkeit der Faserverbundwerkstoffe der beiden Fasertypen HTS40 und HR40, in der Legende zum Vergleich das Zugmodul der Faser.

Abbildung 74 zeigt die Biegefestigkeit der Faserverbundwerkstoffe mit graphitadditiver Matrix. Die Werte der Composite, deren Matrix Graphit zugesetzt wurde, zeigen dabei signifikant geringere Biegefestigkeiten als die Faserverbundwerkstoffe mit vergleichbarem Faservolumengehalt, die kein Graphit enthalten. Für den Faserverbund mit 10 Vol.-% Graphitzusatz zur Epoxidharzmatrix zeigt sich ein Abfall der Biegefestigkeit um 22 % im Vergleich zum Laminat ohne Graphit bei vergleichbarem Faservolumengehalt. Bei einer Erhöhung des Graphitanteils an der Epoxidharzmatrix von 10 Vol.-% auf 15 Vol.-% und 20 Vol.-% zeigt sich ein kontinuierlicher Abfall der Biegefestigkeiten von 1620 auf 1600 und 1520 MPa. Durch die Zugabe von Graphit erhöht sich die Viskosität und damit die Imprägnierbarkeit. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf das Modul der Faserverbundwerkstoffe. Bereits bei der Untersuchung der Composite aus Epoxidharz und Graphit, also ohne Faserverstärkung, zeigt sich ein deutlicher Abfall durch den Zusatz von Graphit, wie Abbildung 75 zu entnehmen ist. Die plättchenförmigen Partikel wirken hierbei wie Fehlstellen im Material und reduzieren damit die Biegefestigkeiten.

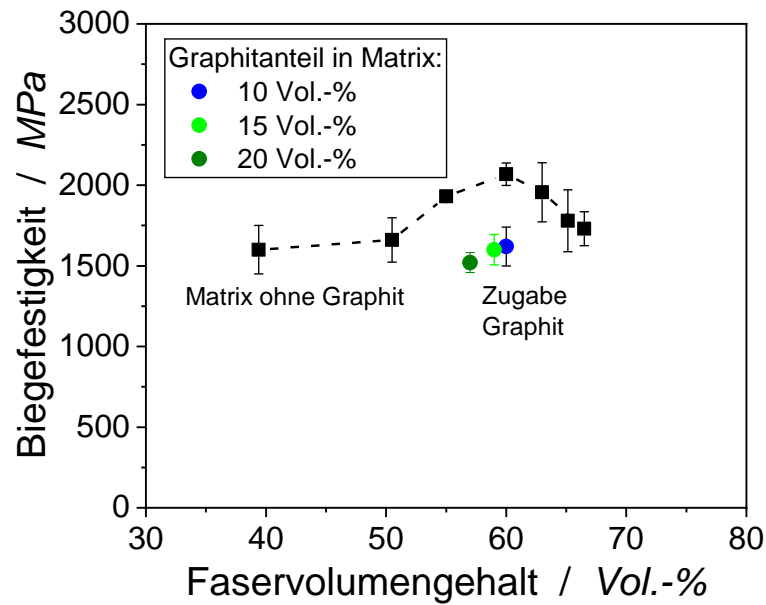


Abbildung 74: Einfluss von Faservolumengehalt und Graphit auf die Biegefestigkeit der Faserverbundwerkstoffe.

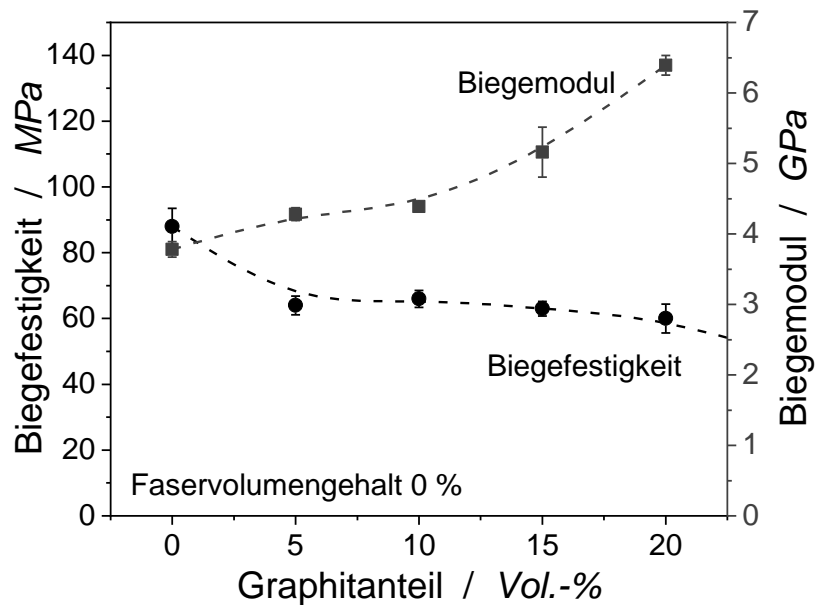


Abbildung 75: Einfluss der Graphitanteils auf die Biegeeigenschaften der Komposite aus Epoxidharz und Graphit.

Der Zusatz von Graphit führt jedoch zu einem Anstieg des Biegemoduls, sowohl in den Kompositen aus Epoxidharz und Graphit als auch in den Faserverbundwerkstoffen. Abbildung 76 zeigt, dass die Probe mit 10 Vol.-% Graphit ein Biegemodul von 128 ± 8 GPa aufweist. Diese liegt damit um 7 % über den Biegemodulen der Probe ohne Graphit. Der Anstieg ist damit zu erklären, dass Graphit mit 41 GPa ein signifikant höheres Modul als die Matrix aufweist [168].

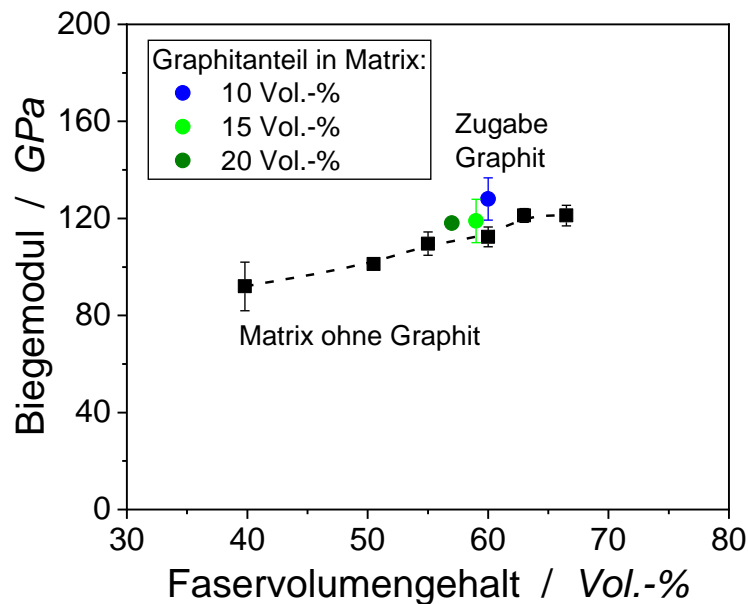


Abbildung 76: Einfluss von Faservolumengehalt und Graphit auf das Biegemodul der Faserverbundwerkstoffe.

Abbildung 77 zeigt die Biegefestigkeit der Faserverbundwerkstoffe mit metallbeschichteten Fasern im Vergleich zu denen mit unbeschichteten Fasern. Bei niedrigen Faservolumengehalten weisen die Lamine mit nickelbeschichteten Fasern noch Biegefestigkeiten auf, die mit den Laminaten aus unbeschichteten Fasern vergleichbar sind. Bei einem höheren Faservolumengehalt von 55,2 Vol.-% liegt die Festigkeit mit 1410 MPa deutlich unter der von Laminaten mit unbeschichteter Faser von 1930 MPa. Das entspricht einer Reduktion der Biegefestigkeit durch die Nickelbeschichtung von 26 %. Die Kennwerte der Faserverbundwerkstoffe mit kupferbeschichteten Kohlenstofffasern liegen mit 1030 und 1100 MPa noch deutlich darunter. Die Verbundwerkstoffe mit kupferbeschichteten Fasern weisen einen weitaus höheren Anteil an Metall auf als die mit nickelbeschichteten Fasern, der Metallanteil an der kupferbeschichteten Faser beträgt 32 Vol.-%, der der nickelbeschichteten nur 12,8 Vol.-%. Kupfer und Nickel

weisen mit 220-300 MPa bzw. 470-570 MPa weitaus geringere Festigkeiten auf als Kohlenstofffasern, weshalb deren Zusatz insgesamt zu einer Reduzierung der Biegefestigkeit führt [169].

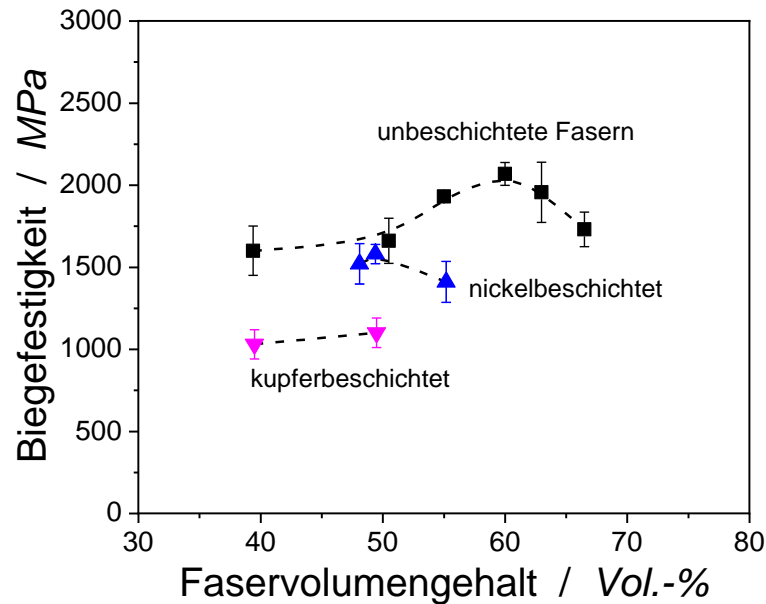


Abbildung 77: Einfluss der Metallbeschichtung der Kohlenstofffasern auf die Biegefestigkeit der Faserverbundwerkstoffe.

Das Biegemodul der Faserverbundwerkstoffe mit metallbeschichteten Fasern im Vergleich zu den Laminaten aus unbeschichteten Fasern ist in Abbildung 78 grafisch dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass die Verwendung der nickelbeschichteten Fasern lediglich zu einem geringen Abfall des Moduls führt, während durch die Kupferbeschichtung ein deutlicher Abfall zu verzeichnen ist. Nickel weist ein Modul von ca. 19,7 GPa auf, Kupfer ein noch geringeres Modul von 12,5 GPa [170]. In Verbindung mit der größeren Beschichtungsdicke des Kupfers im Vergleich zu Nickel ist damit auch der deutliche Modulabfall zu erklären.

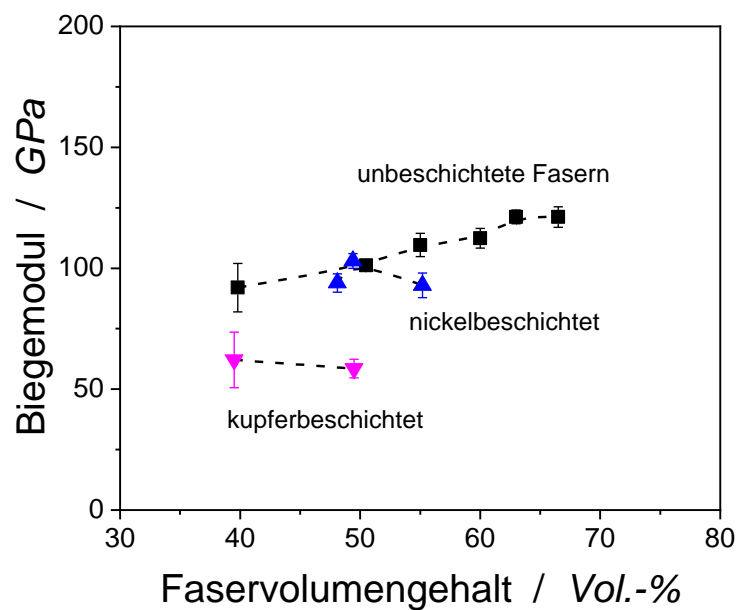


Abbildung 78: Einfluss der Metallbeschichtung der Kohlenstofffasern auf das Biegemodul der Faserverbundwerkstoffe.

6.8.2 Risszähigkeit

Die Additivierung der Matrix mit Graphit hat Auswirkungen auf das bruchmechanische Verhalten. Zur genauen Quantifizierung der Eigenschaften wurde daher die kritische interlaminaire Energiefreisetzungsrate der Faserverbundwerkstoffe in Mode I und II bestimmt, welche Abbildung 79 entnommen werden kann. Die interlaminaire Risszähigkeit in Mode I liegt mit $275 \pm 45 \text{ J/m}^2$ etwas oberhalb des Durchschnittswerts von 203 J/m^2 , der von Davies et al. in einer sehr umfangreichen Untersuchung von 32 unidirektionalen Faserverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und Kohlenstofffasern ermittelt wurde [171]. Die Modifizierung der Matrix mit Graphit führt bei geringen Graphitgehalten von 10 Vol.-% zu einem signifikanten Anstieg von G_{Ic} von $275 \pm 45 \text{ J/m}^2$ für die unmodifizierte Matrix auf $546 \pm 47 \text{ J/m}^2$, was einer relativen Steigerung von 98 % entspricht.

Ein ähnliches Verhalten konnte bereits bei der Untersuchung der Proben aus Epoxidharz und Graphit ohne Fasern beim Verhalten des K_{Ic} beobachtet werden, welcher von $0,6 \pm 0,05$ auf $1 \pm 0,041 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ durch den Zusatz von 10 Vol.-% Graphit anstieg. Das Verhalten ist damit zu erklären, dass die Ablösung der Graphitpartikel von der Matrix während des Risswachstums zu Kavitäten führt, welche eine Rissumlenkung verursachen [172]. Während mit steigendem

Gehalt an Graphit beim K_{IC} jedoch ein weiterer Anstieg auf $1,08 \pm 0,041$ MPaVm bei einem Gehalt von 20 Vol.-% Graphit festzustellen war, sinkt die interlaminare Bruchzähigkeit der Faserverbundwerkstoffe auf das Niveau der Referenzprobe ab. Dieser Effekt konnte bereits in Arbeiten von Zeng und von Klingler beobachtet werden: die Risszähigkeit im Faserverbund steigt und nähert sich einem Grenzwert, um anschließend wieder abzufallen [173, 174]. Klingler erklärt das Verhalten damit, dass die Risszähigkeit unter anderem von Festigkeit, Bruchdehnung, Rissumlenkungsmechanismen und Partikelgröße abhängt. Der Abfall von Festigkeit und Bruchdehnung überwiegt ab einem bestimmten Füllgrad den Effekt der Rissumlenkung, weshalb die Risszähigkeit wieder abfällt. Zusätzlich kommt es bei steigendem Füllstoffgehalt zu Agglomeraten, welche die Risszähigkeit senken.

Die kritische interlaminare Energiefreisetzungsrate in Mode II des Referenzmaterials liegt mit 667 ± 37 J/m² etwas oberhalb der in der Literatur ermittelten Werte [171]. Durch die Hinzugabe von 10 Vol.-% Graphit kommt es hier zu einem starken Abfall der Risszähigkeit in Mode II auf 315 ± 78 J/m², welcher bei Erhöhung des Graphitgehalts weiter abfällt. Der Abfall ist mit der Ausrichtung der Partikel in die Richtung der Rissausbreitung zu erklären. Aufgrund der schwachen Bindung zwischen Partikel und Epoxidharz wirken die Graphitpartikel wie Fehlstellen, die das Risswachstum begünstigen. Die Bruchflächen in Abbildung 80 weisen für die Proben ohne Graphit noch typische Hacklingstrukturen auf, während bei den Proben mit Graphit lediglich die Partikel, aber keine Deformation des Epoxidharzes mehr auszumachen ist. Der Grund für das nicht ausgeprägte Hackling ist in der geringen Festigkeit der Faserverbundwerkstoffe mit Graphitzusatz zu finden.

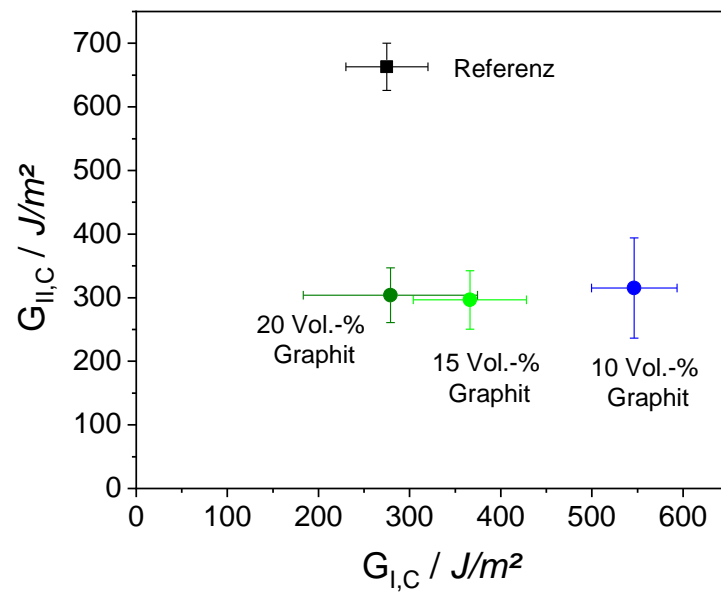
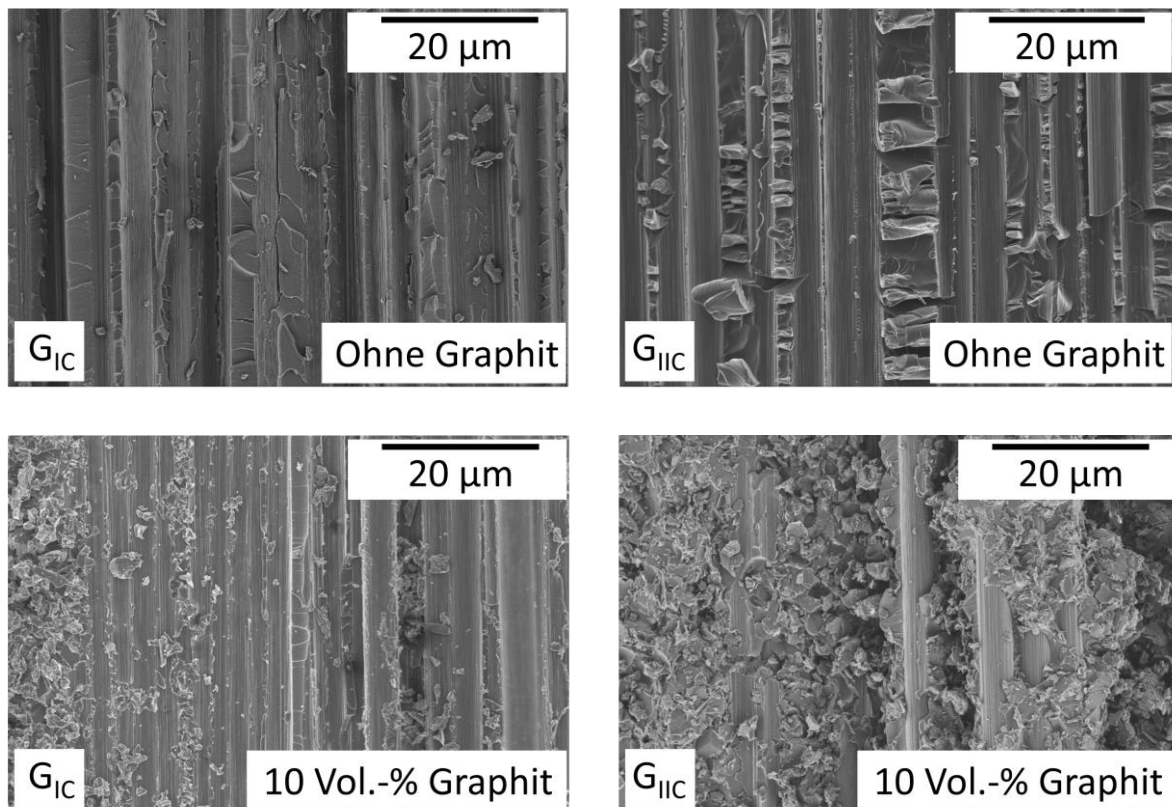


Abbildung 79: Einfluss der Matrixmodifizierung mit Graphit auf die interlaminaire Bruchzähigkeit in Mode I und Mode II der Faserverbundwerkstoffe.



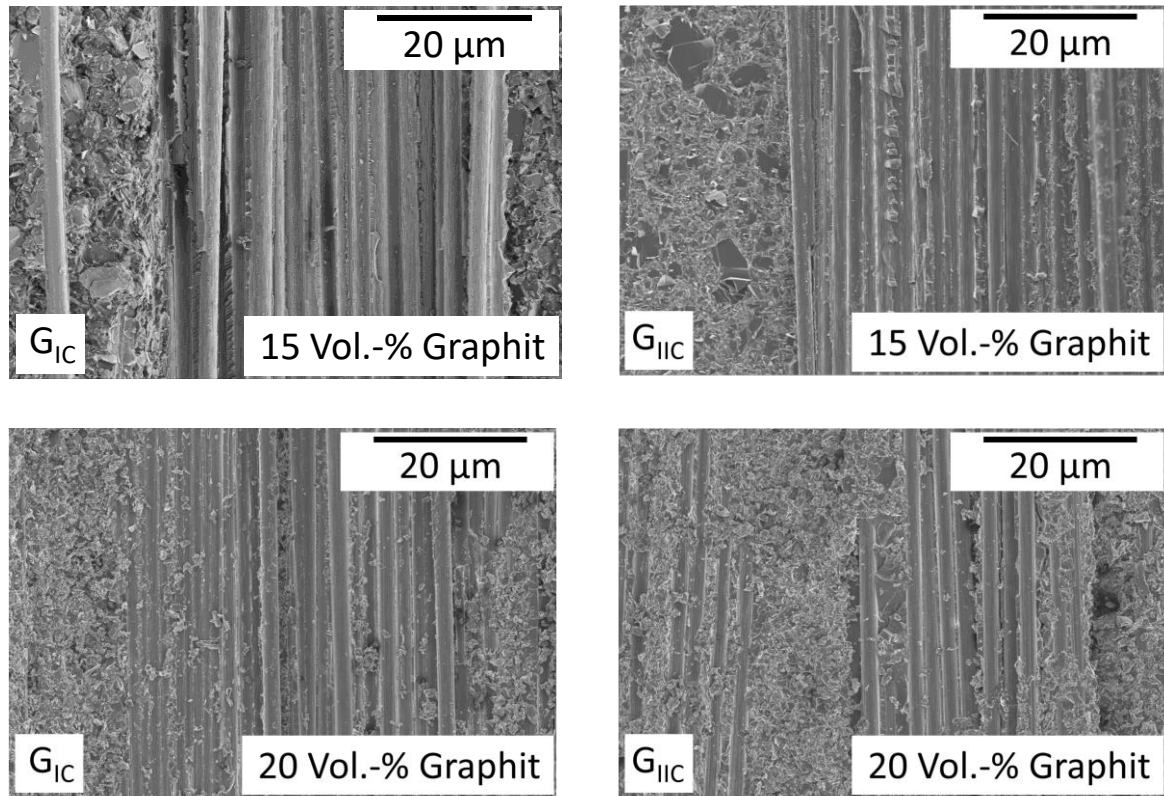


Abbildung 80: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchoberflächen nach der Prüfung in Mode I bzw. Mode II.

6.8.3 Zusammenfassung und Evaluation

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Biege- und Brucheigenschaften der Faserverbundwerkstoffe lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Zusatz von Graphit zur Matrix führt zu Fehlstellen aufgrund geringer Partikel-Matrix-Anhaftung und zu einer Abnahme der Biegefestigkeit der mit Graphit modifizierten Proben um 22 %. Das Biegemodul legt jedoch aufgrund des hohen Moduls von Graphit um 7 % zu.
- Die Verbundwerkstoffe mit den hochmoduligen Fasern (Typ HR40) weisen um 68 % höhere Biegemodule auf als die mit den niedrigmoduligen Fasern (Typ HTS40). Die ermittelten Biegefestigkeiten der Lamine mit hochmoduligen Fasern sind jedoch weit-

aus geringer als die der niedrigmoduligen. Für die Faserverbundwerkstoffe mit niedrigmoduligen Fasern ist zunächst eine Zunahme der Biegefestigkeit bis zu einem Faser-volumengehalt von ca. 60 Vol.-% festzustellen, anschließend eine deutliche Abnahme.

- Der Einsatz der Metallbeschichtung führt zu einem signifikanten Abfall der Biegefestigkeit und des Biegemoduls. Für die Faserverbundwerkstoffe mit nickelbeschichteten Fasern beträgt der Abfall der Biegefestigkeit 26 %, für die kupferbeschichteten 30 %. Der Abfall ist darauf zurückzuführen, dass der Anteil der Kohlenstofffasern sinkt, während der Anteil von Kupfer und Nickel steigt. Die beiden Metalle weisen jedoch geringere Module auf als Kohlenstofffasern.
- Die interlaminaire Bruchzähigkeit in Mode I wird durch den Einsatz von 10 Vol.-% Graphit nahezu verdoppelt. Eine weitere Zugabe führt jedoch zu einer Reduktion; bei 20 Vol.-% Graphit ist das Ausgangsniveau der Faserverbundwerkstoffe ohne Graphit wieder erreicht. Die Mode II Bruchzähigkeit nimmt durch die Zugabe von Graphit deutlich ab, da der Hackling Mechanismus im Gegenwart von Graphit unterdrückt wird.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die wesentlichen Einflussparameter auf die Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen, welche aus Kohlenstofffasern und Epoxidharzen hergestellt werden, zu analysieren und deren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen. Mit Hilfe geeigneter Modifikationen der Matrix oder der Fasern soll dann eine Verdopplung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem unmodifizierten Verbundwerkstoff erreicht werden. Zunächst soll der Einfluss der Netzwerkdicke anhand eines Modellsystems mit Novolac untersucht werden. Daraufhin wird der Einfluss von Graphit auf die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Füllstoffanteils analysiert. Im Anschluss wird die Wärmeleitfähigkeit des Faserverbunds sowohl transversal als auch in Faserrichtung untersucht. Hierzu wird zunächst der Einfluss des Kohlenstofffasertyps analysiert. Dabei beeinflusst die Herstellungstemperatur der Fasern die Größe und Ausrichtung der Lamellen, was in unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften sowie unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit resultiert. Anschließend wird die Epoxidharzmatrix mit Graphit modifiziert und die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von dem Füllstoffanteil analysiert. Im nächsten Schritt wird der Einfluss von nickel- und kupferbeschichteten Kohlenstofffasern auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht.

Es wurden die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Wärmeleitfähigkeit von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzen herausgearbeitet. Dazu gehören die Netzwerkdicke des Harzes, die Herstellungsparameter der Kohlenstofffaser, Beschichtung der Kohlenstofffasern sowie der Graphitanteil in der Matrix. Hierbei wurde systematisch der Einfluss der Matrix und der Fasern auf die Wärmeleitfähigkeit transversal und in Faserrichtung analysiert.

Dabei wurde festgestellt, dass die Netzwerkdicke der Novolac-Harze innerhalb des untersuchten Spektrums nur einen geringen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit ausübt. Es konnte jedoch ein sehr starker Zusammenhang zwischen dem Zugmodul der Kohlenstofffasern und der Wärmeleitfähigkeit festgestellt werden. Besonders stark ist dieser Effekt in Richtung der Fasern ausgeprägt, hier lag die Wärmeleitfähigkeit bei 46 W/mK bei Verwendung der hochmoduligen Faser und bei 7 W/mK bei Verwendung der Faser mit dem niedrigsten Zugmodul.

In transversaler Richtung ist der Effekt weniger ausgeprägt, es existiert jedoch ebenso eine klare Tendenz.

Der Einsatz der nickelbeschichteten Faser führt zu einer Steigerung der transversalen Wärmeleitfähigkeit um 57 %, mit der kupferbeschichteten Faser konnte diese sogar nahezu auf das 5-fache gesteigert werden. Die Unterschiede sind auf die deutlich unterschiedliche intrinsische Leitfähigkeit von Kupfer und Nickel und die unterschiedliche Beschichtungsdicke zurückzuführen. In Faserrichtung wurde mit dem Einsatz der nickelbeschichteten Faser die Wärmeleitfähigkeit verdoppelt, mit der kupferbeschichteten sogar auf das 6,6-fache gesteigert.

Beim Einsatz von Graphit zeigt sich ein signifikanter Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit der Faserverbundwerkstoffe. In transversaler Richtung führt der Zusatz von 10 Vol.-% Graphit zur Epoxidharzmatrix zu einem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit um 55 % im Vergleich zum Faserverbundwerkstoff ohne Graphitzusatz bei vergleichbarem Faservolumengehalt. Mit zunehmendem Graphitgehalt ist ein weiterer Anstieg der Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung um 67 % zu verzeichnen. Der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung fällt höher aus, als dies aufgrund der Mischungsregel und den Wärmeleitfähigkeiten von Matrix und Faser zu erwarten wäre. Eine Erklärung liefert die Ausrichtung der Partikel in Faserrichtung während der Produktion der Prepregs.

Die transversalen Wärmeleitfähigkeiten der Faserverbundwerkstoffe mit Kohlenstofffaser sowie mit nickelbeschichteter Kohlenstofffaser konnten mit kleineren Abweichungen von der Finite-Elemente-Simulation berechnet werden. Die inhomogene Kupferbeschichtung führte jedoch dazu, dass die Simulation die transversale Wärmeleitfähigkeit bei hohen Faservolumengehalten deutlich unterschätzt. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Simulation lediglich zweidimensionale Elemente betrachtet.

Abschließend wurden die Biege- und Brucheigenschaften der Faserverbundwerkstoffe untersucht. Die Faserverbundwerkstoffe der hochmoduligen Faser HR40 weisen um 68 % höhere Biegemodule auf als die mit der niedrigmoduligen Faser HTS40. Die ermittelten Biegefestigkeiten der Lamine mit hochmoduligen Fasern sind jedoch weitaus geringer als die mit der niedrigmoduligen Faser. Der Zusatz von Graphit zur Matrix führt zu Fehlstellen aufgrund geringer Partikel-Matrix-Anhaftung und zu einer Abnahme der Verbundfestigkeit um 22 %. Das

Biegemodul legt jedoch um 7 % zu. Der Einsatz der Metallbeschichtung führt zu einem signifikanten Abfall der Biegefestigkeit und des Biegemoduls. Für die Verbundwerkstoffe mit nickelbeschichteten Fasern lag der Abfall der Festigkeit bei 26 %, für die mit kupferbeschichteten bei 30 %. Die interlaminare Bruchzähigkeit in Mode I wird durch den Einsatz von 10 Vol.-% Graphit nahezu verdoppelt. Eine weitere Zugabe führt jedoch zu einer Reduktion, bei 20 Vol.-% Graphit ist das Ausgangsniveau der Faserverbundwerkstoffe ohne Graphit wieder erreicht. Die Mode II Bruchzähigkeit nimmt durch die Zugabe von Graphit deutlich ab.

Natürlich sollte auch die Wirtschaftlichkeit der verwendeten Materialien bei einer abschließenden Bewertung beachtet werden. Die Modifizierung der Matrix mit Graphit ist hierbei zurzeit das wirtschaftlichste Verfahren. Das verwendete Graphit ist mit 8 €/kg nicht wesentlich teurer als die Epoxidharzmatrix, während ein 12K Roving der kupferbeschichteten Faser 1000 €/km kostet.

8 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sowohl die Modifikation der Matrix mit Graphit als auch die Metallbeschichtung der Kohlenstofffasern die Wärmeleitfähigkeit signifikant erhöhen können. Die in statischen Versuchen ermittelten mechanischen Kennwerte zeigen jedoch, dass damit eine Reduzierung der Mechanik einhergeht.

Offen bleibt die Frage, wie sich die erhöhte Wärmeleitfähigkeit auf die Ermüdungseigenschaften auswirkt. Es ist zu erwarten, dass sich lokale Erwärmungen beispielsweise durch dynamische Belastungen besser im Bauteil verteilen und damit Spannungsspitzen abgebaut werden. Die durchgeführten statischen Biegeversuche könnten so durch dynamische Biegeversuche ergänzt werden. Auch stellen die ermittelten Bruchzähigkeiten einen Indikator für das Materialverhalten unter schlagartiger Belastung dar, allerdings sind weitere Impactversuche notwendig, um anwendungsnahe Lastfälle abzudecken.

Auch durch äußere Einwirkung entstehende Hotspots werden durch die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit minimiert. Dies ist beispielsweise in Bauteilen der Fall, die von erwärmten Flüssigkeiten oder Gasen durchströmt werden. Hierzu existieren bisher keine genormten Prüfverfahren, so dass ein anwendungsnaher Testaufbau zu empfehlen ist.

Da kupferbeschichtete Fasern erst seit einigen Jahren in industrierelevanten Mengen hergestellt werden, sind die Eigenschaften der daraus hergestellten Faserverbundwerkstoffe noch wenig erforscht. Sollten weitere Anwendungsfelder erschlossen werden, könnte mit steigenden Abnahmemengen auch der im Vergleich zu unbeschichteten Fasern exorbitante Preis der kupferbeschichteten Fasern sinken. Dies würde wiederum weitere preissensitivere Anwendungen erschließen.

9 Anhang

Tabelle 10: Aufschlüsselung der in Abbildung 14 verwendeten Literaturquellen

Quelle	Nr.	Untersuchter Füllstoff	Laterale Ausbreitung	Dicke
[28]	1	Graphit, Plättchen	85 μm	o. A.
[84]	2	Industrieruß, nano	o. A.	
[85]	3	Industrieruß, nano, aggl.	o. A.	
[84]	4	Graphit, Plättchen	5 μm	o. A.
[84]	5	Graphen-Oxid, Plättchen	5 μm	o. A.
[85]	6	SWCNT	10 μm	2 nm
[86]	7	MWNT	10 μm	60 nm
[87]	8	Graphen Nanosheets	1 μm	o. A.
[87]	9	Graphen	5 μm	o. A.
[175]	10	Graphen Nanosheets	4 μm	o. A.
[28]	11	Diamant, Plättchen	40 μm	o. A.
[89]	12	CNT	o. A.	
[28]	13	Kupfer, Plättchen	30 μm	o. A.
[88]	14	Nickel, Plättchen	10 μm	10 μm
[28]	15	Aluminium, Plättchen	20 μm	o. A.

10 Literaturverzeichnis

- [1] Chen, H., Ginzburg, V. V., Yang, J., Yang, Y., Liu, W., Huang, Y., Du, L. u. Chen, B.: Thermal conductivity of polymer-based composites. Fundamentals and applications. Progress in Polymer Science 59 (2016), S. 41–85
- [2] Campbell, F. C.: Structural composite materials. Materials Park, Ohio: ASM Internat 2010
- [3] Kanari, K. u. Ozawa, T.: Thermal Conductivity of Epoxy Resins Cured with Aliphatic Amines. Polymer Journal 4 (1973) 4, S. 372–378
- [4] Fan, B., Liu, Y., He, D. u. Bai, J.: Enhanced thermal conductivity for mesophase pitch-based carbon fiber/modified boron nitride/epoxy composites. Polymer 122 (2017), S. 71–76
- [5] Srinivasan, M., Peter, M., Karl, W. G., Bernd, S. u. Axel, S.: Multiscale calculation for increasing the thermal conductivity of carbon fiber composite with diamond powder. Proceedings of XLII International Summer School–Conference APM 2014 (2014)
- [6] Hatta, I., Yamane, T., Katayama, S. u. Todoki, M.: The Measurements of Thermal Conductivity of Carbon Fibers. Journal of Wide Bandgap Materials 7 (2000) 4, S. 294–305
- [7] Yu, S., Park, B.-I., Park, C., Hong, S. M., Han, T. H. u. Koo, C. M.: RTA-treated carbon fiber/copper core/shell hybrid for thermally conductive composites. ACS applied materials & interfaces 6 (2014) 10, S. 7498–7503
- [8] Burger, N., Laachachi, A., Ferriol, M., Lutz, M., Toniazzo, V. u. Ruch, D.: Review of thermal conductivity in composites. Mechanisms, parameters and theory. Progress in Polymer Science 61 (2016), S. 1–28
- [9] Baehr, H. D. u. Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2016

-
- [10] Dong, K., Liu, K., Zhang, Q., Gu, B. u. Sun, B.: Experimental and numerical analyses on the thermal conductive behaviors of carbon fiber/epoxy plain woven composites. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 102 (2016), S. 501–517
- [11] Ashcroft, N. W. u. Mermin, N. D.: *Festkörperphysik*. München: Oldenbourg 2005
- [12] NASA: Whirling Atoms Dance Into Physics Textbooks. <https://www.jpl.nasa.gov/news/news.php?release=2005-101>, abgerufen am: 09.04.2019
- [13] Bürgel, R.: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen ; mit 70 Tabellen. Studium und Praxis. Wiesbaden: Vieweg 2006
- [14] Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W. u. Schmachtenberg, E.: *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. s.l.: Carl Hanser Fachbuchverlag 2014
- [15] van Krevelen, D. W. u. Nijenhuis, K. t.: *Properties of polymers. Their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Amsterdam: Elsevier 2009
- [16] Schwarzl, F. R.: *Polymermechanik. Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 1990
- [17] Amesöder, S.: *Wärmeleitende Kunststoffe für das Spritzgießen*, Universität Erlangen-Nürnberg Dissertation. Erlangen 2010
- [18] Eliezer, S.: *Fundamentals of equations of state*. Singapore, River Edge, N.J: World Scientific Pub. Co 2002
- [19] Che, J., Çağın, T., Deng, W. u. Goddard, W. A.: Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics* 113 (2000) 16, S. 6888–6900
- [20] Wolfgang Übler: *Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit elektrisch isolierender Polymerwerkstoffe*, Universität Erlangen-Nürnberg Dissertation. Erlangen 2002

-
- [21] Winkler, H. G. F.: Hundert Jahre Bravais Gitter. *Die Naturwissenschaften* 37 (1950) 17, S. 385–390
- [22] Haggemueller, R., Guthy, C., Lukes, J. R., Fischer, J. E. u. Winey, K. I.: Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites. Thermal and electrical conductivity. *Macromolecules* 40 (2007) 7, S. 2417–2421
- [23] Mu, Q., Feng, S. u. Diao, G.: Thermal conductivity of silicone rubber filled with ZnO. *Polymer Composites* 28 (2007) 2, S. 125–130
- [24] Song, Y., Yu, J., Yu, L., Alam, F. E., Dai, W., Li, C. u. Jiang, N.: Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets. *Materials & Design* 88 (2015), S. 950–957
- [25] Zhou, W.-Y., Qi, S.-H., Zhao, H.-Z. u. Liu, N.-L.: Thermally conductive silicone rubber reinforced with boron nitride particle. *Polymer Composites* 28 (2007) 1, S. 23–28
- [26] Wong, C. P. u. Bollampally, Raja, S.: Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging. *Journal of Applied Polymer Science* 1999, S. 3396–3403
- [27] Lee, E.-S., Lee, S.-M., Shanefield, D. J. u. Cannon, W. R.: Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Matrix Composite via High Solids Loading of Aluminum Nitride in Epoxy Resin. *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 4, S. 1169–1174
- [28] Fu, Y.-X., He, Z.-X., Mo, D.-C. u. Lu, S.-S.: Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives. *Applied Thermal Engineering* 66 (2014) 1-2, S. 493–498
- [29] Ganguli, S., Roy, A. K. u. Anderson, D. P.: Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites. *Carbon* 46 (2008) 5, S. 806–817
- [30] Wikipedia: Einteilung der Polymere nach makromolekularem Aufbau, 2019. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=184206978>, abgerufen am: 27.01.2019

- [31] Drude, P.: Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik* 306 (1900) 3, S. 566–613
- [32] Aithal, P. S. u. Ravindra, H. J.: *Textbook of Engineering Physics*. Daryaganj: ACME Learning Private Limited 2011
- [33] Batzer, H. u. Batzer, H. (Hrsg.): *Chemie und Physik. Polymere Werkstoffe*, Bd. 1. Stuttgart: Thieme 1985
- [34] Balandin, A. A.: Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials* 10 (2011) 8, S. 569–581
- [35] Pu, H. H., Rhim, S. H., Hirschmugl, C. J., Gajdardziska-Josifovska, M., Weinert, M. u. Chen, J. H.: Anisotropic thermal conductivity of semiconducting graphene monoxide. *Applied Physics Letters* 102 (2013) 22, S. 223101
- [36] Klemens, P. G.: Theory of the a-Plane Thermal Conductivity of Graphite. *Journal of Wide Bandgap Materials* 7 (2000) 4, S. 332–339
- [37] Yao, W.-J. u. Cao, B.-Y.: Thermal wave propagation in graphene studied by molecular dynamics simulations. *Chinese Science Bulletin* 59 (2014) 27, S. 3495–3503
- [38] Yao, W.-J. u. Cao, B.-Y.: Triggering wave-domain heat conduction in graphene. *Physics Letters A* 380 (2016) 24, S. 2105–2110
- [39] Narula, R., Bonini, N., Marzari, N. u. Reich, S.: Dominant phonon wave vectors and strain-induced splitting of the 2D Raman mode of graphene. *Physical Review B* 85 (2012) 11
- [40] Ho, C. Y., Powell, R. W. u. Liley, P. E.: Thermal Conductivity of the Elements: A Comprehensive Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1974) 3
- [41] Kelly, B. T.: *Physics of graphite*. (RES mechanica monographs). London usw.: Applied Science Publ 1981

-
- [42] Klemens, P. G.: The Thermal Conductivity of Dielectric Solids at Low Temperatures (Theoretical). *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 208 (1951) 1092, S. 108–133
- [43] Guo, Z., Zhang, D. u. Gong, X.-G.: Thermal conductivity of graphene nanoribbons. *Applied Physics Letters* 95 (2009) 16, S. 163103
- [44] Nika, D. L., Ghosh, S., Pokatilov, E. P. u. Balandin, A. A.: Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite. *Applied Physics Letters* 94 (2009) 20, S. 203103
- [45] Faugeras, C., Faugeras, B., Orlita, M., Potemski, M., Nair, R. R. u. Geim, A. K.: Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry. *ACS nano* 4 (2010) 4, S. 1889–1892
- [46] Ghosh, S., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Pokatilov, E. P., Nika, D. L., Balandin, A. A., Bao, W., Miao, F. u. Lau, C. N.: Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters* 92 (2008) 15, S. 151911
- [47] Campbell, A. A., Katoh, Y., Snead, M. A. u. Takizawa, K.: Property changes of G347A graphite due to neutron irradiation. *Carbon* 109 (2016), S. 860–873
- [48] Wikipedia: Hexagonale Kristallstruktur des Graphit, 2019. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=183710320>, abgerufen am: 14.02.2019
- [49] Sheng, N., Nomura, T., Zhu, C., Habazaki, H. u. Akiyama, T.: Cotton-derived carbon sponge as support for form-stabilized composite phase change materials with enhanced thermal conductivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 192 (2019), S. 8–15
- [50] Gries, T., Veit, D. u. Wulfhorst, B.: *Textile Fertigungsverfahren. Eine Einführung.* München: Hanser 2015
- [51] Cherif, C.: *Textile Materials for Lightweight Constructions.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2016

-
- [52] Rolfes, R. u. Hammerschmidt, U.: Transverse thermal conductivity of CFRP laminates. A numerical and experimental validation of approximation formulae. *Composites Science and Technology* 54 (1995) 1, S. 45–54
- [53] Zhang, G.: Thermal transport in carbon-based nanomaterials. Amsterdam, Netherlands: Elsevier 2017
- [54] Chung, D. D. L.: Carbon Fiber Composites. Newton: Butterworth-Heinemann 1994
- [55] Park, S.-J.: Carbon Fibers. Springer Series in Materials Science, Bd. 210. Dordrecht, s.l.: Springer Netherlands 2015
- [56] Schürmann, H.: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden. VDI-Buch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2007
- [57] Morgan, P.: Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis 2005
- [58] Qin, X., Lu, Y., Xiao, H., Wen, Y. u. Yu, T.: A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon* 50 (2012) 12, S. 4459–4469
- [59] HTS GmbH: CFK-Bauteile aus hochwärmeleitenden Kohlenstofffasern. http://www.intewind.de/fileadmin/user_upload/2014-08-11_HTS_CFK.pdf, abgerufen am: 11.01.2018
- [60] Ehrenstein, G. W.: Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG 2006
- [61] Mitsubishi: Pitch-based Carbon Fiber(CF), 2015. <https://www.mrc.co.jp/dialead/english/dialead.html>, abgerufen am: 29.02.2016
- [62] Huang, X., Zhi, C., Jiang, P., Golberg, D., Bando, Y. u. Tanaka, T.: Polyhedral Oligosil-sesquioxane-Modified Boron Nitride Nanotube Based Epoxy Nanocomposites. An Ideal Dielectric Material with High Thermal Conductivity. *Advanced Functional Materials* 23 (2013) 14, S. 1824–1831

-
- [63] Huang, H. S., Ganguli, S. u. Roy, A. K.: Prediction of the transverse thermal conductivity of pitch-based carbon fibers. *Journal of Composite Materials* 48 (2013) 11, S. 1383–1390
- [64] Wärmeleitzahlen von UD-Laminaten aus CFK. Berechnung und Messung 131-91/12, Rolfes, R., Braunschweig 1991
- [65] Shim, H.-B., Seo, M.-K. u. Park, S.-J.: Thermal conductivity and mechanical properties of various cross-section types carbon fiber-reinforced composites. *Journal of material science* 37 (2002), S. 1881–1885
- [66] Hill, R. F. u. Supancic, P. H.: Thermal Conductivity of Platelet-Filled Polymer Composites. *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 4, S. 851–857
- [67] Bard, S., Schönl, F., Demleitner, M. u. Altstädt, V.: Influence of Fiber Volume Content on Thermal Conductivity in Transverse and Fiber Direction of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Laminates. *Materials* 12 (2019) 7
- [68] Bard, S., Demleitner, M., Matejka, S. u. Altstädt, V.: Effect of particle size on thermal, electrical and mechanical properties of graphite epoxy composites. *Journal of Thermal Engineering* (in press)
- [69] Nielsen, L. E.: The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 13 (1974) 1, S. 17–20
- [70] Huang, X., Jian, P. u. Tanaka, T.: A Review of Dielectric Polymer Composites With High Thermal Conductivity. *IEEE Electrical Insulation Magazine* Vol 27 (2011) 4
- [71] Lewis, T. B. u. Nielsen, L. E.: Viscosity of Dispersed and Aggregated Suspensions of Spheres. *Transactions of the Society of Rheology* 12 (1968) 3, S. 421–443
- [72] Ebadi-Dehaghani, H. u. Nazempour, M.: Thermal Conductivity of Nanoparticles Filled Polymers. In: Hashim, A. (Hrsg.): *Smart Nanoparticles Technology*. InTech 2012
- [73] Westmetall GmbH & Co. KG: Westmetall: Marktdaten, Preise, Bestände. <https://www.westmetall.com/de/marktdaten.php>, abgerufen am: 04.02.2020

-
- [74] Heinle, C.: Simulationsgestützte Entwicklung von Bauteilen aus wärmeleitenden Kunststoffen, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Dissertation. Erlangen 2012
- [75] alibaba.com: boron nitride price, boron nitride price Suppliers and Manufacturers at Alibaba.com. <https://www.alibaba.com/showroom/boron-nitride-price.html>, abgerufen am: 04.02.2020
- [76] Sciencedaily.com: Cheap, small carbon nanotubes, 2020. <https://www.sciencedaily.com/releases/2018/05/180523160148.htm>, abgerufen am: 04.02.2020
- [77] Prasher, R.: Thermal boundary resistance and thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B* 77 (2008) 7, S. 1396
- [78] Balandin, A. A.: Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials* 10 (2011) 8, S. 569–581
- [79] Österreichischer Rundfunk: Billiges Graphen aus Sojaöl, 2017. <https://science.orf.at/stories/2823446/>, abgerufen am: 04.02.2020
- [80] finanzen.net GmbH: Graphit - Erneute Preis-Rally nach Boden-Bildung nur eine Zeitfrage! <https://www.finanzen.net/nachricht/rohstoffe/rohstoff-trader-kolumne-graphit-erneute-preis-rally-nach-boden-bildung-nur-eine-zeitfrage-4342317>, abgerufen am: 04.02.2020
- [81] Luo, T. u. Lloyd, J. R.: Enhancement of Thermal Energy Transport Across Graphene/Graphite and Polymer Interfaces: A Molecular Dynamics Study. *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 12, S. 2495–2502
- [82] Carlborg, C. F., Shiomi, J. u. Maruyama, S.: Thermal boundary resistance between single-walled carbon nanotubes and surrounding matrices. *Physical Review B* 78 (2008) 20, S. 193
- [83] Li, A., Zhang, C. u. Zhang, Y.-F.: Thermal Conductivity of Graphene-Polymer Composites: Mechanisms, Properties, and Applications. *Polymers* 9 (2017) 12, S. 437

-
- [84] Song, S. H., Park, K. H., Kim, B. H., Choi, Y. W., Jun, G. H., Lee, D. J., Kong, B.-S., Paik, K.-W. u. Jeon, S.: Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy-Graphene Composites by Using Non-Oxidized Graphene Flakes with Non-Covalent Functionalization. *Advanced Materials* 25 (2013) 5, S. 732–737
- [85] Gojny, F. H., Wichmann, M. H.G., Fiedler, B., Kinloch, I. A., Bauhofer, W., Windle, A. H. u. Schulte, K.: Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer* 47 (2006) 6, S. 2036–2045
- [86] Yang, K. u. Gu, M.: Enhanced thermal conductivity of epoxy nanocomposites filled with hybrid filler system of triethylenetetramine-functionalized multi-walled carbon nanotube/silane-modified nano-sized silicon carbide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41 (2010) 2, S. 215–221
- [87] Wang, F., Drzal, L. T., Qin, Y. u. Huang, Z.: Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites. *Journal of Materials Science* 50 (2015) 3, S. 1082–1093
- [88] Mamunya, Y.P., Davydenko, V. V., Pissis, P. u. Lebedev, E. V.: Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *European Polymer Journal* 38 (2002) 9, S. 1887–1897
- [89] Yu, A., Itkis, M. E., Bekyarova, E. u. Haddon, R. C.: Effect of single-walled carbon nanotube purity on the thermal conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters* 89 (2006) 13, S. 133102
- [90] Pilling, M.W., Yates, B., Black, M.A.: The thermal conductivity of carbon fibre-reinforced composites. *Journal of material science* 14 (1979) 4, S. 1326–1338
- [91] Kregers, A. F., Repelis, I. A. u. Tolks, A. M.: Heat conductivity of a fiber-reinforced composite and of its components. *Mechanics of Composite Materials* 23 (1988) 4, S. 407–412

-
- [92] Yang, Y.: Thermal conductivity of carbon fibre fabrics and multi-scale composites with heat transfer simulations for RFI manufacturing, University of Ottawa Masterarbeit. Ottawa 2013
- [93] Hind, S.: Predicting and measuring thermal conductivity in carbonepoxy unidirectional tape and textile reinforced composites, Université D'Ottawa / University Of Ottawa 2010
- [94] Han, S. u. Chung, D.D.L.: Increasing the through-thickness thermal conductivity of carbon fiber polymer–matrix composite by curing pressure increase and filler incorporation. *Composites Science and Technology* 71 (2011) 16, S. 1944–1952
- [95] Srinivasan, M., Maettig, P. u. Walter, K.: Multiscale calculation for increasing the thermal conductivity of carbon fiber composite with diamond powder. *Proceedings of the XLII International Summer School-Conference APM 2014*, S. 481–490
- [96] Böttger-Hiller, F., Kleiber, J., Böttger, T. u. Lampke, T.: Multimetallic Electrodeposition on Carbon Fibers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 118 (2016), S. 12027
- [97] Böttger-Hiller, F., Nier, M. u. Lampke, T.: Metal-Coated Carbon Fibres for Multifunctional CFRPs. *JOT-International Surface Technology* 7 (2014) 1, S. 44–45
- [98] Evans, R. E., Hall, D. E. u. Luxon, B. A.: Nickel coated graphite fiber conductive composites. *SAMPE Conference* 31 (1986), S. 176–191
- [99] Evans, R. E., Hall, D. E. u. Luxon, B. A.: Nickel Coated Graphite Fiber Conductive Composites (1986)
- [100] Glowania, M. H. E.: Untersuchung und Methodenentwicklung zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundkunststoffen, Technische Hochschule Aachen 2012
- [101] Gustavsson, M. u. Gustafsson, S. E.: On the Use of Transient Plane Source Sensors for Studying Materials with Direction Dependant Properties. In: American Society

- for Composites (Hrsg.): 26th annual technical conference on thermal conductivity, S. 367–375
- [102] Tritt, T. M.: Thermal conductivity. Theory, properties, and applications. Physics of solids and liquids. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers 2004
- [103] Schleiermacher, A.: Ueber die Wärmeleitung der Gase. Annalen der Physik 270 (1888) 8A, S. 623–646
- [104] Tran, L.-T.-S.: Strahlungseffekte bei instationären Heizdrahtmessungen an porösen Wärmedämmstoffen, Technische Universität Bergakademie Freiberg Dissertation. Freiburg 2002
- [105] Warnke, K. u. Woelk, G.: The heating wire method for the measurement of the heat and temperature conductivity of electrically conductive and nonconductive materials, RWTH Mitteilung. Aachen 1974
- [106] Bericht über heutigen Stand der Transient Hot-Bridge Technik, Meier, V., Braunschweig
- [107] Netzsch-Gerätebau GmbH: Operating Instructions - Nano-Flash-Apparatus (2009)
- [108] Linseis, F.: Transient Hot Bridge. https://thermalmaterials.org/workshops/workshop_thermalconductivity2015/presentations/transient-hot-bridge/at_download/file, abgerufen am: 23.10.2019
- [109] Hukseflux: THASYS thermal conductivity measurement system. <https://www.hukseflux.com/products/thermal-conductivity-sensors/thermal-conductivity-measuring-systems/thasys-thermal>, abgerufen am: 23.10.2019
- [110] Netzsch-Gerätebau GmbH: LFA 447. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-solutions/thermal-diffusivity-conductivity/lfa-467-hyperflash/>, abgerufen am: 27.02.2019
- [111] Buryachenko, V. A., Pagano, N. J., Kim, R. Y. u. Spowart, J. E.: Quantitative description and numerical simulation of random microstructures of composites and their

- effective elastic moduli. *International Journal of Solids and Structures* 40 (2003) 1, S. 47–72
- [112] Wang, W., Dai, Y., Zhang, C., Gao, X. u. Zhao, M.: Micromechanical Modeling of Fiber-Reinforced Composites with Statistically Equivalent Random Fiber Distribution. *Materials (Basel, Switzerland)* 9 (2016) 8
- [113] Srinivasan, M., Maettig, P., Glitza, K. W., Sanny, B., Schumacher, A., Duhovic, M. u. Schuster, J.: Out of Plane Thermal Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Composite Filled with Diamond Powder. *Open Journal of Composite Materials* 06 (2016) 02, S. 41–57
- [114] Bard, S., Schön, F., Demleitner, M. u. Altstädt, V.: Copper and Nickel Coating of Carbon Fiber for Thermally and Electrically Conductive Fiber Reinforced Composites. *Polymers* 11 (2019) 5
- [115] Sun, C. T. u. Vaidya, R. S.: Prediction of composite properties from a representative volume element. *Composites Science and Technology* 56 (1996) 2, S. 171–179
- [116] Herakovich, C. T.: *Mechanics of fibrous composites*. New York: John Wiley & Sons 1998
- [117] Grove, S. M.: A model of transverse thermal conductivity in unidirectional fibre-reinforced composites. *Composites Science and Technology* 38 (1990) 3, S. 199–209
- [118] Guild, F. J., Davy, P. J. u. Hogg, P. J.: A model for unidirectional composites in longitudinal tension and compression. *Composites Science and Technology* 36 (1989) 1, S. 7–26
- [119] Romanov, V., Lomov, S. V., Swolfs, Y., Orlova, S., Gorbatikh, L. u. Verpoest, I.: Statistical analysis of real and simulated fibre arrangements in unidirectional composites. *Composites Science and Technology* 87 (2013), S. 126–134
- [120] Pyrz, R.: Quantitative description of the microstructure of composites. Part I: Morphology of unidirectional composite systems. *Composites Science and Technology* 50 (1994) 2, S. 197–208

-
- [121] Sun, C., Saffari, P., Ranade, R., Sadeghipour, K. u. Baran, G.: Finite element analysis of elastic property bounds of a composite with randomly distributed particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38 (2007) 1, S. 80–86
- [122] Hinrichsen, E. L., Feder, J. u. Jssang, T.: Geometry of random sequential adsorption. *Journal of Statistical Physics* 44 (1986) 5-6, S. 793–827
- [123] Mehta, A. (Hrsg.): *Granular Matter. Computer Simulations of Granular Materials*, Bd. 225. Springer Berlin
- [124] Hasselman, D.P.H., Donaldson, K. Y. u. Thomas, J. R.: Effective Thermal Conductivity of Uniaxial Composite with Cylindrically Orthotropic Carbon Fibers and Interfacial Thermal Barrier. *Journal of Composite Materials* 27 (1993) 6, S. 637–644
- [125] Hasselman, D.P.H. u. Johnson, L. F.: Effective Thermal Conductivity of Composites with Interfacial Thermal Barrier Resistance. *Journal of Composite Materials* 21 (1987) 6, S. 508–515
- [126] Wikipedia: Repräsentatives Volumenelement, 2014. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/61/RVE_Gfk.jpg, abgerufen am: 22.04.2019
- [127] Corporation, H.: HexPly \textregistered Prepreg Technology. 2013. http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Brochure-Data-Sheets/Prepreg_Technology.pdf, abgerufen am: 16.11.2016
- [128] Hexion Inc: Data sheet Epikote Resin 496. <https://www.hexion.com/CustomServices/PDFDownloader.aspx?type=tds&pid=d548dd3b-5814-6fe3-ae8a-ff0300fcd525>, abgerufen am: 27.02.2019
- [129] Dow Chemical Company: Novolac Resins That Perform – Olin Epoxy. <https://olinepoxy.com/products/epoxy-novolac-resins/>, abgerufen am: 07.02.2020
- [130] Imerys Graphite & Carbon Switzerland Ltd: Datenblatt Timrex, 2014. http://www.imerys-graphite-and-carbon.com/wordpress/wp-app/uploads/2014/04/Polymer_compounds1.pdf

-
- [131] Toho Tenax Europe GmbH: Datenblatt. Tenax IMS65, 2019. https://ase.au.dk/fileadmin/www.ase.au.dk/Filer/Laboratorier_og_vaerksteder/Komposit-lab/Fiber/Carbon/Carbon_UD_IM__194_gsm__Tenax-E_IMS65_-_TDS.pdf
- [132] DowAksa: Datenblatt. A-49, Aksaca 2016. <http://www.dowaksa.com/wp-content/uploads/2016/03/A-49-24K-CS.pdf>
- [133] Grafil Inc.: Datenblatt. Pyrofil HR40. http://mccfc.com/carbon_fiber/hr-40-12k/
- [134] Altstädt, V.: Homepage Lehrstuhl Polymere Werkstoffe, 2018. <http://www.polymer-engineering.de/ueber-uns.html>, abgerufen am: 26.09.2018
- [135] Du Parscau Plessix, B. de, Le Corre, S., Jacquemin, F., Lefebure, P. u. Sobotka, V.: Improved simplified approach for the prediction of porosity growth during the curing of composites parts. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 90 (2016), S. 549–558
- [136] DIN EN ISO 22007:2008. *Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit. Teil 4: Laserblitzverfahren*, abgerufen am: 07.01.2019
- [137] Cape, J. A. u. Lehman, G. W.: Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity. *Journal of Applied Physics* 34 (1963) 7, S. 1909–1913
- [138] Mie, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* 330 (1908) 3, S. 377–445
- [139] Grellmann, W. u. Seidler, S.: *Polymer testing*. Munich: Hanser Publishers 2013
- [140] Monkiewitsch, M.: Faservolumengehaltsbestimmung mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA). Methodendarstellung und Ergebnisse eines Ringversuchs als Grundlage für einen Normentwurf. Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V., Frankfurt 2018
- [141] Grellmann, W. u. Seidler, S.: *Kunststoffprüfung*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG 2015

-
- [142] Schneider, C. A., Rasband, W. S. u. Eliceiri, K. W.: NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods* 9 (2012) 7, S. 671–675
- [143] Murayama, T. u. Bell, J. P.: Relation between the network structure and dynamic mechanical properties of a typical amine-cured epoxy polymer. *Journal of Polymer Science* (1970) 8, S. 437–445
- [144] Zhou, T., Wang, X., Cheng, P., Wang, T. u. Xiong, D.: Improving the thermal conductivity of epoxy resin by the addition of a mixture of graphite nanoplatelets and silicon carbide microparticles. *Express Polymer Letters* 7 (2013) 7, S. 585–594
- [145] Afanasov, I. M., Savchenko, D. V., Ionov, S. G., Rusakov, D. A., Seleznev, A. N. u. Avdeev, V. V.: Thermal conductivity and mechanical properties of expanded graphite. *Inorganic Materials* 45 (2009) 5, S. 486–490
- [146] Du Ling: High conductive epoxy/graphite polymer composite bipolar plates in proton exchange membrane (PEM) full cell, University of Akron Dissertation 2008
- [147] Mahanta, N. K., Loos, M. R., Manas Zloczower, I. u. Abramson, A. R.: Graphite–graphene hybrid filler system for high thermal conductivity of epoxy composites. *Journal of Materials Research* 30 (2015) 07, S. 959–966
- [148] Lengsfeld, H., Mainka, H. u. Altstädt, V.: *Carbonfasern. Herstellung, Anwendung, Verarbeitung*. 2019
- [149] Jang, I., Shin, K.-H., Yang, I., Kim, H., Kim, J., Kim, W.-H., Jeon, S.-W. u. Kim, J.-P.: Enhancement of thermal conductivity of BN/epoxy composite through surface modification with silane coupling agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 518 (2017), S. 64–72
- [150] Nie, Y. u. Hübert, T.: Effect of carbon nanofiber (CNF) silanization on the properties of CNF/epoxy nanocomposites. *Polymer International* 60 (2011) 11, S. 1574–1580
- [151] Seyhan, A.T., Göncü, Y., Durukan, O., Akay, A. u. Ay, N.: Silanization of boron nitride nanosheets (BNNs) through microfluidization and their use for producing thermally

- conductive and electrically insulating polymer nanocomposites. *Journal of Solid State Chemistry* 249 (2017), S. 98–107
- [152] Effects of Sizing on Thermal Conductivity of Single Carbon Fibers in Longitudinal and Radial Directions, Whetsell, J., Junfeng Liang, Saha, M. u. Altan, C., 2014
- [153] Baller, J., Becker, N., Ziehmer, M., Thomassey, M., Zielinski, B., Müller, U. u. Sanctuary, R.: Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation. *Polymer* 50 (2009) 14, S. 3211–3219
- [154] Hexcel: HexTow IM 7 product data sheet, 2019. https://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/IM7_HexTow_DataSheet.pdf, abgerufen am: 25.03.2019
- [155] Rayleigh: LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 34 (1892) 211, S. 481–502
- [156] Progelhof, R. C., Throne, J. L. u. Ruetsch, R. R.: Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: A review. *Polymer Engineering and Science* 16 (1976) 9, S. 615–625
- [157] Pal, R.: On the Lewis–Nielsen model for thermal/electrical conductivity of composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39 (2008) 5, S. 718–726
- [158] Heinle, C., Brocka, Z., Hülder, G., Ehrenstein, G. W., & Osswald, T. A.: Thermal conductivity of polymers filled with non-isometric fillers: A process dependent, anisotropic property. 67th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC) (2009)
- [159] Mottram, J. T. u. Taylor, R.: Thermal conductivity of fibre-phenolic resin composites. Part I: Thermal diffusivity measurements. *Composites Science and Technology* 29 (1987) 3, S. 189–210

-
- [160] King, J. A., Lopez Gaxiola, D., Johnson, B. A. u. Keith, J. M.: Thermal Conductivity of Carbon-filled Polypropylene-based Resins. *Journal of Composite Materials* 44 (2010) 7, S. 839–855
- [161] Corcione, C. E., Frigione, M. u. Acierno, D.: Rheological characterization of UV-curable epoxy systems. Effects of α -Boehmite nanofillers and a hyperbranched polymeric modifier. *Journal of Applied Polymer Science* 112 (2009) 3, S. 1302–1310
- [162] Boudenne, A., Ibos, L., Candau, Y. u. Thomas, S.: *Handbook of Multiphase Polymer Systems*. s.l.: Wiley 2011
- [163] Grafil Inc.: Datenblatt. Grafil 34700. <https://www.rockwestcomposites.com/downloads/34-700.pdf>, abgerufen am: 14.11.2019
- [164] Naito, K., Tanaka, Y., Yang, J.-M. u. Kagawa, Y.: Tensile properties of ultrahigh strength PAN-based, ultrahigh modulus pitch-based and high ductility pitch-based carbon fibers. *Carbon* 46 (2008) 2, S. 189–195
- [165] Huang, Y. u. Young, R. J.: Effect of fibre microstructure upon the modulus of PAN- and pitch-based carbon fibres. *Carbon* 33 (1995) 2, S. 97–107
- [166] Kim, B., Kim, Y.-M., Lee, H.-S., Yang, S.-M., Lee, Y. u. Ahn, S.-H.: Effect of Moisture and Temperature on Mechanical Properties of Graphite Composite Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). *Advanced Composite Materials* 20 (2011) 1, S. 53–64
- [167] Chambers, A., Earl, J., Squires, C. u. Suhot, M.: The effect of voids on the flexural fatigue performance of unidirectional carbon fibre composites developed for wind turbine applications. *International Journal of Fatigue* 28 (2006) 10, S. 1389–1398
- [168] Aboalizadeh, Z., Sudak, L. J. u. Egberts, P.: Nanoscale spatial mapping of mechanical properties through dynamic atomic force microscopy. *Beilstein journal of nanotechnology* 10 (2019), S. 1332–1347

-
- [169] Elektrisola Dr. Gerd Schildbach GmbH&Co. KG: Metalle im Vergleich. <https://www.elektrisola.com/de/leitermaterial/metalle-im-vergleich.html>, abgerufen am: 10.01.2020
- [170] Goldhammer, R.: Metallische Werkstoffe. Physikalische Eigenschaften, 2018. <https://www.hug-technik.com/inhalt/ta/metall.htm>, abgerufen am: 10.01.2020
- [171] Davies, P., Kausch, H. H., Williams, J. G., Kinloch, A. J., Charalambides, M. N., Pavan, A., Moore, D. R., Prediger, R., Robinson, I., Burgoyne, N., Friedrich, K., Wittich, H., Rebelo, C. A., Torres Marques, A., Ramsteiner, F., Melve, B., Fischer, M., Roux, N., Martin, D., Czarnocki, P., Neville, D., Verpoest, I., Goffaux, B., Lee, R., Walls, K., Trigwell, N., Partridge, I. K., Jaussaud, J., Andersen, S., Giraud, Y., Hale, G. u. McGrath, G.: Round-robin interlaminar fracture testing of carbon-fibre-reinforced epoxy and PEEK composites. *Composites Science and Technology* 43 (1992) 2, S. 129–136
- [172] Yao, H., Zhou, G., Wang, W. u. Peng, M.: Silica nanoparticle-decorated alumina rough platelets for effective reinforcement of epoxy and hierarchical carbon fiber/epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 110 (2018), S. 53–61
- [173] Klingler, A., Bajpai, A. u. Wetzel, B.: The effect of block copolymer and core-shell rubber hybrid toughening on morphology and fracture of epoxy-based fibre reinforced composites. *Engineering Fracture Mechanics* 203 (2018), S. 81–101
- [174] Zeng, Y., Liu, H.-Y., Mai, Y.-W. u. Du, X.-S.: Improving interlaminar fracture toughness of carbon fibre/epoxy laminates by incorporation of nano-particles. *Composites Part B: Engineering* 43 (2012) 1, S. 90–94
- [175] Yan, H., Tang, Y., Long, W. u. Li, Y.: Enhanced thermal conductivity in polymer composites with aligned graphene nanosheets. *Journal of Materials Science* 49 (2014) 15, S. 5256–5264

Lebenslauf

Persönliche Daten	Simon Bard geboren am 12. März 1990 in Boppard
Nationalität	Deutsch
Schulbildung	2000 bis 2009 Gesamtschule Marpingen, Oberstufe am Gymnasium Wendalinum in St. Wendel, Allgemeine Hochschulreife Abschlussnote 1,7
Studium	2015 Abschlussarbeit am Sino-German Research Center for Advanced Materials in Shanghai Titel der Arbeit: Effects of silane-modified carbon nanotubes on flame retardancy of BMI/DBA/DOPO composites 2013 bis 2015 Friedrich-Alexander-Universität Erlangen- Nürnberg, Master of Science Abschlussnote 1,5 2010 bis 2013 ASW Berufsakademie Saarland, Bachelor of Science, Abschluss mit Auszeichnung Abschlussnote 1,2
Beruf	2015 bis 2019 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth Seit 2020 TenneT TSO GmbH, Bayreuth

Publikationen

Begutachtete Publikationen in Fachzeitschriften:

S. Bard, M. Demleitner, M. Häublein, V. Altstädt

Fracture behaviour of prepreg laminates studied by in-situ SEM mechanical tests

Procedia Structural Integrity, 2018, Volume 13, Pages 1442-1446

S. Bard, F. Schönl, M. Demleitner, V. Altstädt

Influence of fiber volume content on thermal conductivity in transverse and fiber direction of carbon fiber reinforced epoxy laminates

Materials, 2019, Volume 12(7), 1084

S. Bard, M. Demleitner, S. Matejka, V. Altstädt

Effect of particle size on thermal, electrical and mechanical properties of graphite epoxy composites

Journal of Thermal Engineering, in press

S. Bard, M. Demleitner, M. Radtke, V. Altstädt

Transverse thermal conductivity of epoxy carbon fiber prepreg laminates with graphite filled matrix

Journal of Composites Science, 2019, Volume 3(2), 44

S. Bard, M. Demleitner, F. Schönl, V. Altstädt

Influence of copper and nickel coating of carbon fiber on thermal and electrical conductivity of fiber reinforced composites

Polymers, 2019, Volume 11(5), 823

C. Bethke, S. Sanchez-Vazquez, D. Raps, G. Bakis, S. Bard, U.L. Du Ngoc, V. Altstädt

Effect of Resin and Blocked/Unblocked Hardener Mixture on the Production of Epoxy Foams with CO₂ Blocked Hardener in Batch Foaming Process

Polymers, 2019, Volume 11, 793

S. Bard, M. Demleitner, R. Weber, R. Zeiler, V. Altstädt

Effect of curing agent on the compressive behaviour at elevated test temperature of carbon fiber reinforced epoxy composites

Polymers, 2019, Special Issue Thermosets II, Volume 11 (6), 943

Z. Wang, W. Wu, M. H. Wagner, L. Zhang, S. Bard

Synthesis of DV-GO and its effect on the fire safety and thermal stability of bismaleimide

Polymer Degradation and Stability, 2016, Volume 128, Pages 209-216

Konferenzteilnahmen

S. Bard, G. Bakis, V. Altstädt

Thermal, electrical and mechanical behaviour of highly filled epoxy resins with graphitic platelets

SAMPE Europe 2017, Stuttgart

S. Bard, M. Demleitner, M. Radtke, V. Altstädt

Thermal and electrical conductivity of epoxy carbon fiber prepreg laminates filled with different sizes of graphite particles

European Conference on Composite Materials (ECCM) 2018, Athen

S. Bard, M. Demleitner, V. Altstädt

Fracture behaviour of prepreg laminates studied by in-Situ SEM mechanical tests

European Conference of Fracture (ECF) 2018, Belgrad

S. Bard, V. Altstädt

New Materials for electrically driven Aircrafts: Thermally conductive carbon fiber reinforced composites

Electric and hybrid aerospace symposium 2018, Köln

S. Bard, V. Altstädt

Einfluss von Kohlenstofffaser und Epoxidharzmatrix auf die Wärmeleitfähigkeit von Faserverbundwerkstoffen

Wärmeleitfähige Kunststoffe für das Thermomanagement 2019, Lüdenscheid